

Dynamisches Verhalten von Silizium-Elektroden in Fluor-haltigen Elektrolyten

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker

Stefan Schweizer

geboren am 1. 1. 1969 in Lörrach.

Gutachter: Prof. Dr. Hans-Joachim Lewerenz

Gutachter: Prof. Dr. Dieter Schmeißer

Gutachter: PD Dr. Christian Pettenkofer

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kautek

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Januar 2004

Silicon, although probably one of the most thoroughly studied materials, still exhibits unexpected properties if used as an electrode in a photoelectrochemical cell.

C. Lévy- Clément [cam98]

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	III
Einleitung	1
1 Zur Photoelektrochemie von Silizium	3
1.1 Voltammografie	3
1.2 H-Terminierung und divalente Auflösung	8
1.3 Tetravalente Auflösung	11
1.3.1 Elektropolieren und oszillatorisches Verhalten	12
1.3.2 Modell	13
2 Messmethoden und Präparationsverfahren	20
2.1 Messverfahren	20
2.1.1 Rastersondenmikroskopie	20
2.1.2 Photoelektronenspektroskopie	25
2.1.3 Schwingungsspektroskopie	28
2.2 Probenkonditionierung	32
3 Zyklische Voltammografie an belichteten Si(111), (100) und (113) Proben	40
3.1 Zyklische Voltammogramme verschiedener Geschwindigkeit und Beleuchtungsintensität	41
3.2 Verhalten bei größerer Ätzrate	45
3.3 Diskussion	47

4	Voltametrisches Verhalten hochdotierten Si(111)	56
4.1	Vergleich niedrig- und hochdotierter Proben	56
4.2	Modellvorstellungen zum Ladungstransfer	61
4.2.1	Tunnelprozesse	61
4.2.2	Inverse Auger-Rekombination	68
4.2.3	Elektroneninjektion aus Grenzflächenzuständen	70
5	Stromoszillationen an belichtetem und unbelichtetem Si(111)	75
5.1	Initielles Verhalten	75
5.2	Einfluss von Dotierung und Belichtung auf nachfolgende Oszillationen	90
5.3	Mikrotopografische Charakterisierung	97
	Zusammenfassung	107
	Literaturverzeichnis	109
	Dank	115

Abbildungsverzeichnis

1.1	Charakteristische Kennlinie von n-Si	4
1.2	Kennlinien von n-Si bei Variation der Beleuchtungsintensität	5
1.3	Kristallstruktur von Silizium	7
1.4	Schema der divalenten Auflösung	9
1.5	Oxidbedeckung während eines Oszillationspulses	14
2.1	Schema des Rasterkraftmikroskopes	20
2.2	Prinzip der Photoelektronenspektroskopie	25
2.3	Ausdringtiefen von Photoelektronen	27
2.4	HREEL-Spektren verschieden präparierter Siliziumoberflächen	29
2.5	Aufbau des FTIR-Spektroskopes mit Elektrochemiezelle	31
2.6	Dunkelstromtransiente nach Stromoszillationen	37
3.1	Strom-Spannungs-Kennlinien von n-Si(111) verschiedener Vorschub- geschwindigkeit; pH=4,2, $\Phi_{h\nu} = 1000 \text{ W/m}^2$	41
3.2	Kennlinien von n-Si(111) in pH=4,2; $\Phi_{h\nu} = 50 \text{ W/m}^2$	43
3.3	Kennlinien von n-Si(100) in pH=4,2; $\Phi_{h\nu} = 50 \text{ W/m}^2$	44
3.4	Kennlinien von n-Si(111) in pH=3,4; $\Phi_{h\nu} = 1000 \text{ W/m}^2$	45
3.5	Kennlinien von n-Si(111) in pH=3,4; $\Phi_{h\nu} = 50 \text{ W/m}^2$	46
3.6	Kennlinien von n-Si(100) in pH=3,4; $\Phi_{h\nu} = 50 \text{ W/m}^2$	47
3.7	Vergleich der zyklischen Voltammogramme von n-Si(111) in pH=3,4 mit maximaler Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s	48
3.8	Vergleich der ersten Maxima der Kennlinien	52
3.9	Konzentration der Fluor-Ionen in Abhängigkeit des pH-Wertes	54
3.10	Vergleich der zweiten Maxima der Kennlinien	55

4.1	Vergleich der Kennlinien von p- und n-dotiertem Silizium	57
4.2	Kennlinien von n-Si bei Beleuchtung	58
4.3	Dunkelkennlinie von n^+ -Si	59
4.4	Bestimmung der Einsatzspannung und deren Auftragung	60
4.5	Banddiagramm eines n-Halbleiters im Elektrolyten	62
4.6	Potentialverteilung an der Halbleiteroberfläche	65
4.7	Schema der inversen Auger-Rekombination	68
4.8	Elektroneninjektion aus Oberflächenkomplexen	71
4.9	Potentialabfall in der Helmholtzschicht	73
5.1	Initieller Strompeak in Abhängigkeit des anodischen Potentials	76
5.2	Initielle Stromantwort in H_2O und 0,1M K_2SO_4	78
5.3	Initieller Strom bei unterschiedlicher Beleuchtung	79
5.4	Initieller Strompuls nach unterschiedlicher Wartezeit	80
5.5	Initieller Strompuls zur Bestimmung der Quantenausbeute	81
5.6	Stromoszillationen und Variation der Oxiddicke	84
5.7	XPS von n-Si(111)	87
5.8	Integrierte Signalintensitäten	88
5.9	Oszillationen mit Beleuchtung	90
5.10	Differenz der Oszillationsmaxima	91
5.11	Oszillationen ohne Beleuchtung	93
5.12	Gedämpfte Stromoszillationen unter Variation der Orientierung . . .	94
5.13	Stromoszillationen für unterschiedliche pH-Werte	96
5.14	Topografische Entwicklung einer einzelnen Bildzeile	98
5.15	Topografie und Reibungskontrast unter Oszillationsbedingungen . . .	99
5.16	Entwicklung einer einzelnen Pore	102
5.17	Topografie und Reibung einer H-terminierten, nicht-glatten Probe . .	103
5.18	Reibungskontrast auf einer Si-Oberfläche	105

Einleitung

Die immer weiter gehende Miniaturisierung in der Halbleiterelektronik (Nanotechnologie) und bei der Entwicklung neuartiger Bauteile (Sensoren, photonische Kristalle) steigert die Bedeutung elektrochemischer Verfahren. Dies liegt zum einen daran, dass die Elektrochemie über Stromfluss und Potential eine genaue Beeinflussung und Kontrolle der Prozesse ermöglicht, zum anderen ist sie als Niedertemperaturmethode vergleichsweise zerstörungsfrei. Als Beispiele seien die Präparationen photonisch aktiver Si-Strukturen mit hohem Aspektverhältnis [bir99] und von porösem Silizium [leh91] genannt. Weiterhin werden die zur Zeit elektronisch besten Si-Oberflächen mit einem mehrstufigen elektrochemischen Verfahren präpariert [rau95]. Trotz intensiver Forschungsarbeiten der letzten 20 Jahre (stellvertretend sei auf das neue Buch von Zhang verwiesen [zha01]), ist das elektrochemische und insbesondere das photoelektrochemische Verhalten von Silizium in vieler Hinsicht unerforscht. Dies trifft vor allem auf die Analyse und Beschreibung der elektrochemisch induzierten Oberflächenveränderungen in sauren, fluoridhaltigen Lösungen zu. Die entsprechende Strom-Spannungscharakteristik ist durch eine Vielzahl interessanter physikalischer und chemischer Prozesse gekennzeichnet: Neben der Wasserstoffterminierung beobachtet man die Bildung porösen Siliziums, das Elektropolieren [bai98] sowie das Auftreten von regelmäßigen Oszillationen des Stromes [agg95, cha92a].

Poröses Si wird im Potentialbereich der sog. divalenten Auflösung gebildet. Obwohl hierzu eine große Anzahl von Arbeiten publiziert wurde (grundlegend z.B. [ril98, via95]), sind die initiiellen Bildungsprozesse noch weitgehend ungeklärt. Insbesondere das Phänomen der Auflösung an höher dotierten Proben, und damit die selbstorganisierte Strukturbildung, ist bisher wenig verstanden. Ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit widmet sich diesem Strukturbildungsprozess.

Im Bereich der tetravalenten Auflösung, die zur Oxidbildung führt, beobachtet man Glättungsvorgänge im Rahmen des Elektropolierens sowie ein oszillatorisches Verhalten des Stromflusses. Während das Elektropolieren mittlerweile gut verstanden ist [lew00], sind viele Vorgänge bei der Entstehung dieser Oszillationen und die damit zusammen hängenden Strukturierungsprozesse erst wenig untersucht.

Hintergrund der Oszillationserscheinungen ist eine periodische Passivierung der Siliziumoberfläche. In der Elektrochemie wird von Passivierung gesprochen, wenn auf einer Elektrode eine Schicht gebildet wird, die den weiteren Ladungstransport verhindert. Eine solche Schicht ist undurchlässig für elektronischen und ionischen Trans-

port. Die in fluoridhaltigen Lösungen gebildeten Oxide des Si sind in dieser Hinsicht nicht vollständig passivierend. Jedoch variiert ihre Passivität sehr stark mit den Versuchsparametern. Es liegt demnach ein beeinflussbares Verhältnis von Passivierung und Auflösung (Depassivierung) vor. Diese Eigenschaften hängen mit der inneren Struktur und chemischen Zusammensetzung der Schichten zusammen und bedingen die Komplexität des hier untersuchten Systems.

In der Halbleiterelektrochemie kommt dem Begriff der Passivität noch eine andere Bedeutung zu. Man spricht hier von *elektronisch passiv*, wenn im Bereich der Oberfläche und Grenzfläche so wenig Defektzustände, die als Rekombinationszentren wirken, vorliegen, dass der Ladungstransport über diese Grenzfläche nahezu verlustfrei vonstatten geht. In diesem Sinn ist eine sehr gut H-terminierte Oberfläche elektronisch (und unabhängig davon auch chemisch) passiv.

Die vorliegende Arbeit widmet sich den elektrochemischen Passivierungs- und Depassivierungsvorgängen bei Stromoszillationen und untersucht die Lokalität der Prozesse. Im ersten Kapitel werden die bekannten Reaktionsschritte zur H-Terminierung, der di- und tetravalenten Auflösung sowie ein physikalisches Modell samt mathematischer Beschreibung vorgestellt.

Nach der Beschreibung der verwendeten Messmethoden und Präparationsverfahren im zweiten Kapitel konzentriert sich Kapitel drei auf die Voltammogramme verschieden orientierter Silizium-Proben. Die Unterschiede bei Variation der Beleuchtungsintensität und der Ätzgeschwindigkeit werden in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeit dargestellt. Dabei wird durch die Auftragung zyklischer Voltammogramme die Dynamik der Reaktionen verdeutlicht.

Das vierte Kapitel stellt den noch unverstandenen Effekt der Oxidation hochdotierten n-Siliziums im Dunkeln vor und versucht, den Ladungstransfer zwischen der Probe und dem Elektrolyten zu identifizieren. Die möglichen Prozesse werden beschrieben und ein viel versprechendes Injektionsmodell vorgestellt.

Schließlich werden in Kapitel fünf zunächst die intitiellen Strompulse mit hoher Zeitauflösung untersucht und anschließend die dauerhaften Photostromoszillationen und deren Auswirkung auf die Topografie betrachtet. Für letzteres kommt die Rasterkraftmikroskopie zum Einsatz, die die Strukturbildung der zunächst planen Silizium-Oberfläche sehr plastisch darstellen kann.

Kapitel 1

Zur Photoelektrochemie von Silizium

Silizium ist gegenüber Säuren stabil, wogegen es in Laugen unter Bildung von Silikaten in Lösung geht. Erst bei gleichzeitiger anodischer Polarisierung wird Silizium in fluorhaltigen Säuren (z.B. Flusssäure, angesäuerte Ammoniumfluoridlösung) angegriffen.

In diesem Kapitel werden die elektrochemischen Reaktionen von Silizium in sauren, fluorhaltigen Elektrolyten zusammen mit den bekannten strukturellen Prozessen vorgestellt. Anhand von Strom-Spannungs-Kennlinien können die verschiedenen Reaktionsmechanismen identifiziert werden.

Im zweiten Teil wird die mathematische Umsetzung eines physikalischen Modells erläutert, das über die letzten Jahre entwickelt wurde [grz00a]. Eine Gegenüberstellung mit Modellen anderer Arbeitsgruppen aus der Literatur beschließen dieses Kapitel.

1.1 Voltammografie

Elektrochemische Experimente stellen eine Erweiterung nasschemischer Versuchsanordnungen dar. Die Probe wird als Arbeitselektrode in einen Elektrolyten getaucht, durch den ein Ionentransport von und zu einer Gegenelektrode erfolgt. Dadurch werden Elektronenaustauschprozesse, wie sie bei Redox-Reaktionen auftreten, beobachtbar und über das eingestellte Potential steuerbar. Das Probenpotential ist ein gut handhabbarer Kontrollparameter des Reaktionsprozesses, der auch während ei-

nes Experiments variiert werden kann. Dagegen ist die Elektrolytzusammensetzung während der Experimente nur noch eingeschränkt veränderbar (z.B. durch Zugabe von Stoffen oder Austausch der Lösung). Bei der **Photoelektrochemie** wird die Probe außerdem beleuchtet. Neben der Intensität können die Wellenlänge und auch Polarisierungsrichtung sowie eine Modulation der Beleuchtung zusätzliche Steuerparameter der Präparation sein.

Die im Rahmen dieser Arbeit benutzte Anordnung — Potential von Außen gesteuert, Strom als Messgröße — heißt potentiostatisch, wogegen im umgekehrten Fall von galvanostatischen Aufbauten gesprochen wird. Um Strom-Spannungs-Kurven aufzunehmen, wird das Potential stetig variiert und der dabei fließende Strom aufgenommen. Solche, Voltammogramme genannten, Kennlinien bilden die Grundlage für die folgende Unterteilung der elektrochemischen Prozesse.

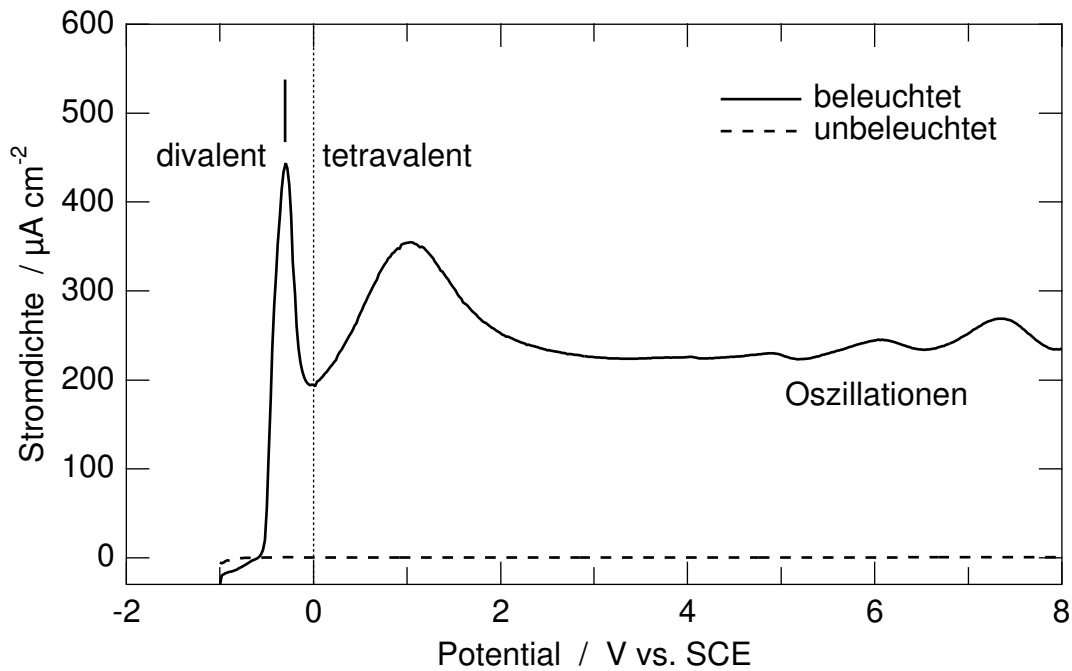


Abbildung 1.1: Charakteristische Strom-Spannungs-Kennlinien von n-dotiertem Silizium mit und ohne Beleuchtung; $N_D = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 0,1 M NH_4F , pH=4,0.

Die in der Abbildung 1.1 dargestellten Kennlinien sind typisch für n-dotiertes Silizium in verdünnter, saurer Ammoniumfluoridlösung. Während im unbeleuchteten Fall nur ein minimaler Stromfluss zu erkennen ist (bis $0,7 \mu\text{A}/\text{cm}^{-2}$), bildet die Kennlinie unter Beleuchtung typische Charakteristika aus [smi92, zha01]:

Der steile erste Anstieg der beleuchteten Kennlinie stellt den Bereich der divalenten Auflösung dar (siehe Abschnitt 1.2), der mit der Bildung von porösem Silizium ver-

bunden ist. Zu Beginn des Anstieges entsteht oxidfreies, mikroporöses Silizium mit zunehmender Anisotropie bei steigender Spannung und Stromdichte. Im linearen Bereich des Anstieges konkurrieren Porenbildung und Elektropolieren bis sich letzteres durchsetzt. Das erste, schmale Strommaximum zeigt den Übergang von nun makroporösem Silizium zu oxidbedecktem Silizium an und markiert den Beginn der tetravalenten Siliziumauflösung (s. Abschnitt 1.3). Bis zum zweiten, breiteren Strommaximum handelt es sich um eine nasse Oxidschicht mit Hydroxiden, anodisch davon um eine trockene (H-freie). Diese Oxidschichten sind nicht passivierend und wachsen auf der Kristallseite immer weiter, während sie auf der Elektrolytseite aufgelöst werden. Dabei wird die Oberfläche geglättet, weshalb auch von Elektropolieren gesprochen wird. Bei noch höheren anodischen Potentialen, ab etwa 4 V gegenüber SCE, werden Photostromoszillationen sichtbar, wie sie in den folgenden Kapiteln gezeigt werden.

N-dotierte Si-Proben sperren elektronisch in anodischer Polarisierung, was an dem nur minimalen Stromfluss im Dunkeln zu erkennen ist. Es findet keine Oxidation der Probe statt, so lange sie nicht beleuchtet wird.

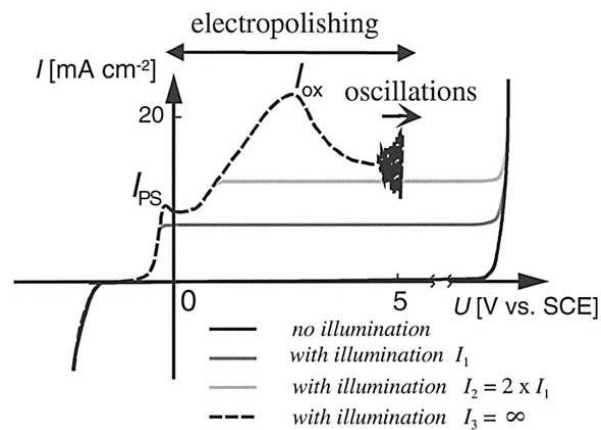


Abbildung 1.2: Kennlinien von n-dotiertem Silizium bei unterschiedlicher Beleuchtungsintensität in 4% HF; aus [hej00].

Offensichtlich bedarf es elektronischer Löcher für die elektrochemischen Reaktionen, die in p-Si die Majoritätsladungsträger darstellen und in n-Si durch den inneren Photoeffekt gebildet werden müssen. Dies ermöglicht es, die Stromdichte *unabhängig* vom Potential durch die Beleuchtungsintensität einzustellen (siehe Abb. 1.2). Die Oxidationsrate ist so von außen steuerbar und damit jeder Punkt unterhalb der Kennlinie I_3 einstellbar. Dadurch lassen sich auch die Bedingungen für das Porenwachstum exakt steuern und sehr regelmäßige Strukturen herstellen [bir99].

U-I-Kennlinien von beleuchtetem n-Si sind denen von p-Si sehr ähnlich. Lediglich ein Potentialversatz von typischerweise 500 mV in kathodischer Richtung ist zu erkennen (vgl. Abb. 4.1). Silizium zeigt in elektrochemischer Anordnung ein vergleichbares Verhalten wie eine Schottky-Diode eines Elektrolyt-Halbleiter-Übergangs. Allerdings liegen die Stromdichten in Sperrrichtung ohne Beleuchtung um Größenordnungen über denen für Schottky-Dioden. Dies deutet auf mögliche Beiträge von Oberflächenzuständen hin [smi92].

Die anodische Polarisierung stellt die Durchlassrichtung für p-dotiertes Silizium dar, das aufgrund der Löcher als Majoritätsladungsträger keine Beleuchtung zur Oxidation benötigt. Damit ist jedoch auch keine Steuerung der Porosität über das Photonenangebot möglich.

Kristallstruktur von Silizium

Silizium strebt als Element der vierten Hauptgruppe vier Bindungen an, um durch die Ausbildung von vier Bindungsorbitalen eine Edelgaskonfiguration zu erreichen. Diese vier sp-Hybridorbitale sind energetisch gleichwertig, da nicht zwischen s- und p-Orbitalen unterschieden werden kann. Eine solche Hybridisierung führt zu sehr festen Verbindungen, die bei vollständiger Kristallisierung die stabilsten Materialien hervorbringt: der Diamant ist ein Kohlenstoff-Einkristall mit jeweils vier, tetraedisch angeordneten, kovalenten Bindungen der L-Schale. Ganz ähnlich aufgebaut sind Silizium-Einkristalle, wobei diese nicht ganz so stabil sind, da die Hybridorbitale mit Elektronen der M-Schale gebildet werden [mor96]:

	Bindungslänge kovalent	Bindungsenergie		
		kovalent	mit H	mit O
C	154 pm	374 kJ/mol	414 kJ/mol	335 kJ/mol
Si	234 pm	226 kJ/mol	328 kJ/mol	368 kJ/mol

Das Kristallgitter der Diamantstruktur besteht aus einem kubisch-flächenzentrierten Basiskubus, mit einem weiteren fcc-Element, welches um ein Viertel der Raumdiagonale in 111-Richtung verschoben ist (s. Abb. 1.3). Die Elementarzelle besteht aus acht Eck-, sechs Rand- und vier Innenatomen, womit sich anteilig acht Atome pro Elementarzelle ergeben. Der Bindungswinkel beträgt 109,5° (Tetraederwinkel).

Wird ein solches Kristallgitter gespalten, so können sich im Wesentlichen zwei verschiedene, höchst regelmäßige Grenzflächen ausbilden. Alle anderen Grenzflächen sind Mischformen dieser beiden Anordnungen.

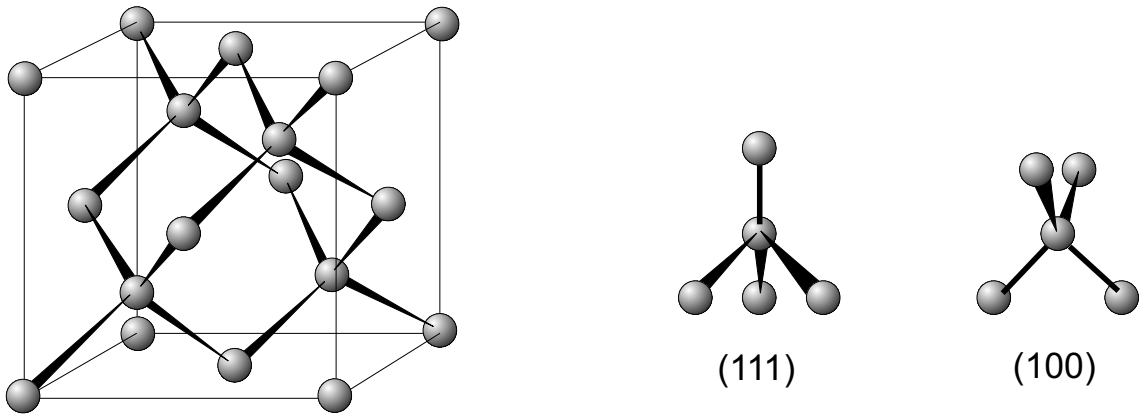


Abbildung 1.3: Kristallstruktur von Silizium (aus [mor96]). Die Kantenlänge des Würfels beträgt 5,43 Å. Rechts die Bindungsorientierungen für die beiden benutzten Kristallausrichtungen.

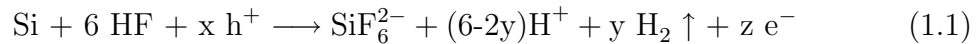
Die eine besitzt als Grenzfläche eine Ebene mit Silizium-Atomen, von denen nur jeweils eine Bindung aus der Spaltebene hinaus zeigt. Die anderen drei Bindungen weisen in den Kristall. Die sich anschließende Ebene besitzt Atome mit drei Bindungen in Richtung Grenzfläche und nur einer in Richtung Kristall. Der Kristall dieser Orientierung besteht abwechselnd aus diesen beiden spiegelsymmetrischen Ebenen. Auf eine Ebene mit nur einer Bindung in Richtung der Grenzfläche folgt eine mit dreien usw. Die Abstände der Ebenen betragen 78,1 pm bzw. 234 pm. Üblicherweise werden zwei aufeinander folgende Ebenen als Doppelschicht bezeichnet, deren Dicke 312 pm beträgt. Diese Orientierung hat die Bezeichnung (111), da die einzelne Bindung, die eine Normale der Grenzfläche darstellt, in (111)-Richtung der Basiszelle zeigt. Sie weist eine dreizählige Symmetrie auf. Eine solche Grenzfläche besitzt $8 \cdot 10^{14}$ Si-Atome pro cm^2 (pro Monolage, also pro halber Doppelschicht), wie sich aus den Bindungswinkeln und -längen ergibt.

Die andere ist die (100)-Orientierung, deren Oberflächenatome jeweils zwei Bindungen aus der Grenzfläche heraus und zwei in den Kristall hinein besitzen. Alle darunter liegenden Ebenen haben die gleiche Gestalt, wobei die aufeinander folgenden Ebenen um jeweils 90° zueinander verdreht sind. Der Abstand der Ebenen beträgt 135 pm. Die Grenzfläche besteht aus $6,8 \cdot 10^{14}$ Atomen pro cm^2 , was direkt aus Abb. 1.3 abzuleiten ist. Alle übrigen Orientierungen lassen sich als Kombinationen aus (111) und (100)-Bereichen auffassen, mit unterschiedlich breiten Stufen und demnach verschieden zahlreichen Kantenatomen. Solche Atome an Stufenkanten bieten sich für Reaktionen geradezu an, da sie weniger Bindungen zum übrigen Kristall besitzen.

1.2 H-Terminierung und divalente Auflösung

Die Auflösungsreaktion von Silizium kann divalent oder tetravalent ablaufen, d.h. zwei oder vier Ladungen fließen pro gelöstem Silizium-Atom.

Die allgemeine Gesamtreaktion für beide Prozesse lautet:



mit der Randbedingung $x + 2y + z = 4$.

Die Oxidation von Silizium ist ein vielstufiger Prozess, dessen einzelne Schritte noch nicht vollständig geklärt sind. Nachfolgend wird ein allgemein akzeptierter, weil mit vielen experimentellen Befunden übereinstimmender Reaktionsweg dargestellt.

Sind alle Bindungen der Grenzflächenatome mit Wasserstoff abgesättigt, so besitzt jedes Silizium-Atom der (100)-Oberfläche zwei Bindungen zu Wasserstoffatomen und zwei in den Kristall hinein, jedes Si-Atom der (111)-Oberfläche nur ein bzw. drei Wasserstoffatome als Bindungspartner. Diese Wasserstoffterminierung, die die Ausgangsoberfläche für die Experimente dieser Arbeit darstellt, bleibt im kathodischen Potentialbereich und über das Ruhepotential hinaus bis in den Anstieg des anodischen Maximums erhalten [rap96b].

Die divalente Reaktion findet bei niedrigem anodischen Potential vor dem ersten Maximum der U-I-Kennlinie statt (vgl. Abb. 1.1). Dementsprechend ist die divalente Reaktion für die Bildung von porösem Silizium und auch Hydroxid-haltigem, sogenanntem nassen Oxid verantwortlich, wogegen die tetravalente die Bildung von trockenem Oxid und das Elektropolieren beschreibt.

In der Abbildung 1.4 ist der divalente Auflösungsprozess skizziert. Er ist zweidimensional für eine (100)-Oberfläche dargestellt, findet so aber auch an Stufenkanten von (111)-Oberflächen statt und stellt für diese Orientierung die gemittelte Auflösungsreaktion dar, bei der zwei Bindungen zwischen dem Oberflächenatom und dem Kristall bestehen.

Ausgehend von wasserstoffterminiertem Silizium in einem Fluor-haltigen, sauren Elektrolyten, muss zunächst die stabile, weil nur gering polare Si-H-Bindung der Oberflächenatome aufgebrochen werden (maßgeblich für den polaren Charakter einer Bindung ist die Differenz der Elektronegativität der beteiligten Bindungspart-

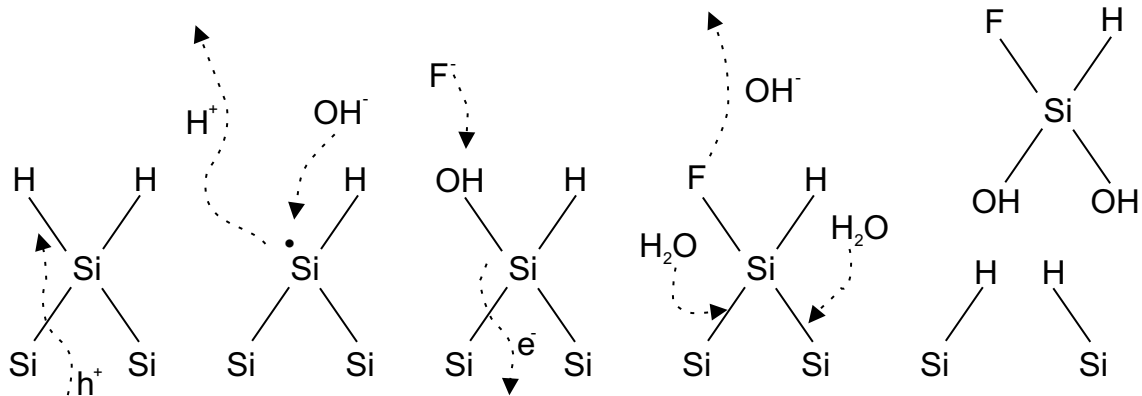
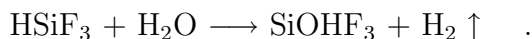


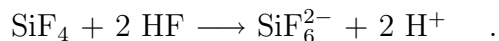
Abbildung 1.4: Schema der divalenten Auflösung nach [lew] (siehe Text).

ner: Si besitzt eine EN von 2,2 und die von H beträgt 1,9). Dazu ist ein Transfer eines Bindungselektrons in den Kristall geeignet, wozu ein Loch an die Oberfläche gelangen muss. Dies ist konsistent mit der anodischen Polarisierung der Probe. Ein H^+ -Ion geht dabei in Lösung und das Si-Oberflächenradikal wird von einem OH^- -Ion abgesättigt, wobei ein zweites Elektron (das zweite Bindungselektron) in das Leitungsband injiziert wird. (Chazalviel benutzt in seiner Darstellung ein zweites an die Oberfläche gelangendes Loch, statt eines Injektionsprozesses [cha95].) Nach diesen beiden elektrochemischen Schritten schließen sich rein chemische an, deren erster das OH^- -Ion durch ein F^- -Ion ersetzt. Die F-Si-Bindung besitzt einen stark polaren Charakter ($\text{EN}(\text{F}) - \text{EN}(\text{Si}) = 4 - 2,2 = 1,8$; dem Silizium-Atom wird deshalb die Oxidationsstufe +I zugeschrieben.) Dies wirkt sich auf die übrigen Bindungen des Silizium-Atoms aus, die ebenfalls polarisiert und damit geschwächt werden. Durch eine solvolytische Spaltung von Wassermolekülen können die beiden Bindungen des Si-Atoms zum Kristall gebrochen werden. Dabei verbleiben die Bindungselektronen bei den Kristallatomen und werden von H^+ -Ionen abgesättigt. Die OH^- -Ionen lagern sich an das abgetrennte Si-Atom an, welches als $\text{HSiF}(\text{OH})_2$ in Lösung geht.

Im Elektrolyten finden weitere Reaktionen statt, bis SiF_6^{2-} vorliegt: Zuerst werden die Hydroxyl-Ionen durch Fluorid-Ionen ersetzt ($\text{HSiF}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HSiF}_3$), danach oxidiert das Silizium unter Beteiligung von Wasser zu Si(+IV):

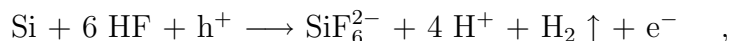


Dies ist verknüpft mit der Freisetzung von Wasserstoff, einem Charakteristikum des divalenten Auflösungsprozesses. Unter Beteiligung von HF und Abgabe von H_2O bildet sich aus SiOHF_3 Siliziumtetrafluorid, welches zum Siliziumhexafluorid-Komplex weiter reagiert:



Die Siliziumhexafluorid-Komplexe sind die wasserlösliche Verbindung von Silizium in sauren, Fluor-haltigen Lösungen. Sie besitzen eine oktaedrische Struktur und bilden dazu auch Bindungen mit d-Orbitalen.

Als Netto-Reaktion für den divalenten Prozess ergibt sich:



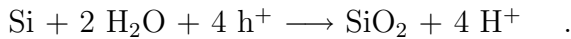
oder in Bezug auf die allgemeine Gesamtreaktion (Seite 8): $x=1$, $y=1$, $z=1$ mit vier H^+ -Ionen und einem Wasserstoffmolekül als Reaktionsprodukten pro gelöstem Silizium-Atom.

Ein direkteres Auflösungsschema haben Lehmann und Gösele vorgeschlagen [leh91]. Danach wird auch das zweite Wasserstoffatom am sich lösenden Si-Atom durch ein Fluor-Ion ersetzt, wobei der Wasserstoff beide Bindungselektronen mitnimmt und zusammen mit dem H^+ -Ion des ersten Schrittes als Wasserstoffmolekül H_2 aufsteigt. Die Silizium-Bindungen zum Kristall werden von sich spaltenden HF-Molekülen aufgebrochen, wodurch die darunter liegenden Siliziumatome mit Wasserstoff abgesättigt werden und direkt Siliziumtetrafluorid die Oberfläche verlässt. Die Wasserstoffentwicklung findet also am noch gebundenen Si-Atom statt und nicht erst bei den Folgereaktionen im Elektrolyten. Dieses Schema bedeutet eine zeitweise Fluor-Terminierung der Oberfläche, an den sich lösenden Silizium-Atomen. Messungen mit Sekundär-Ionen-Massen-Spektroskopie (SIMS) ergaben jedoch nur einen sehr geringen Fluor-Anteil an der Oberflächenbedeckung [bar91].

Auch das Reaktionsmodell von Smith und Collins [smi92] beinhaltet einen ständigen Wechsel der Bedeckung der Silizium-Oberfläche mit Wasserstoff und Fluor. Zur Begründung wird auf die größtmögliche Bindungsenergie der in Betracht kommenden Absättigungen verwiesen: 129,3 kcal/mol für Si-F gegenüber 88,2 (Si-O), 70,4 (Si-H) und die Si-Si-Bindung mit 42,2 kcal/mol. In Gegenwart von Wasser werden die Fluor-Atome trotzdem durch Wasserstoff und Hydroxyd ersetzt. Warum das so ist, ist unklar. Jedoch ist der Zusammenhang zwischen der Gegenwart von Fluor und einer geringen Oberflächenzustandsdichte bekannt. Fluor wird als Katalysator verstanden, der die Oberfläche mit Hydriden bedeckt.

1.3 Tetravalente Auflösung

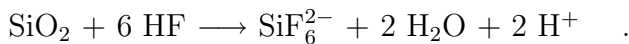
Die tetravalente Auflösung von Silizium besteht aus zwei Schritten, der Oxidation und der Auflösung des Oxids. Die Reaktionsgleichung der Oxidation lautet:



Dies ist die Bruttoreaktion ohne die einzelnen Zwischenschritte. So bleibt die Oberflächenterminierung unberücksichtigt, die jedoch die Voraussetzung für die Schwächung der rückwärtigen Si-Si-Bindungen ist, in die schließlich jeweils ein Sauerstoff-Atom eingebaut wird. Der Abstand zwischen zwei Silizium-Atomen vergrößert sich dadurch von 234 pm auf 320 pm (Bindungslänge von Si-O: 160 pm [gru86]). Die Oxidation ist also mit einer räumlichen Ausdehnung verbunden.

Genauer betrachtet bildet sich unter Verbrauch eines Loches und eines H₂O-Moleküls Siliziumhydroxid an der Oberfläche [lew92a]. Ein H⁺-Ion geht dabei in Lösung. Zwei derartige OH-Enden können unter Abspaltung von H₂O eine Si-O-Si-Bindung formen. Über Platztausch ist der Einbau des Sauerstoffatoms in tiefer liegende Si-Si-Bindungen möglich.

Siliziumdioxid wird in Fluor-haltiger Säure stromlos aufgelöst. Die Reaktionsgleichung für diesen rein chemischen Prozess lautet:



Dabei werden die Bindungen zwischen Silizium und Sauerstoff von sich spaltendem HF angegriffen. Die Bindungselektronen verbleiben beim Sauerstoff, der mit jeweils zwei H⁺-Ionen zu H₂O reagiert und das Si-Atom wird durch die F⁻-Ionen zu SiF₄ abgesättigt. Wie auch bei der divalenten Auflösung reagiert SiF₄ in der HF-Lösung weiter zu SiF₆²⁻, dem in Lösung vorliegenden Silizium-Komplex.

Die beiden Teilschritte der tetravalenten Auflösung lassen sich als Bruttoreaktion wie folgt zusammenfassen:



oder in Bezug auf die allgemeine Gleichung der Gesamtreaktion (1.1): x=4, y=0 und z=0. Vier photogenerierte Löcher fließen pro gelöstem Si-Atom. Es werden keine Elektronen injiziert und eine Wasserstoffentwicklung findet nicht statt.

In Fällen sehr geringer Beleuchtungsintensität wurde eine Photostromvervierfachung

bezogen auf die absorbierten Photonen festgestellt [lew88]:



Dies ist der gleiche Reaktionsweg wie der vereinfachte divalente nach Lehmann, nur dass diesmal *beide* Si-H-Bindungen durch Ladungsträgertransport aufgelöst werden. Dadurch gehen H^+ -Ionen in Lösung (kein H_2) und werden von F^- -Ionen ersetzt. Die Oberfläche ist wiederum an den sich lösenden Silizium-Atomen von Fluor bedeckt, was experimentell nur als sehr dünne Bedeckung nachgewiesen wurde (s.o.).

1.3.1 Elektropolieren und oszillatorisches Verhalten

Das sogenannte Elektropolieren ist ein tetravalenter Auflösungsprozess, der sich durch hohe Stromdichten auszeichnet. Es tritt ab dem zweiten Strommaximum auf und bezeichnet die gleichzeitige Bildung eines nicht passivierenden oxidischen Films und dessen Auflösung. Die Oxidbildungsrate ist dabei gleich groß wie die Rate der Oxidauflösung, wodurch bei festem Potential eine Oxidschicht konstanter Dicke an der Siliziumoberfläche bestehen bleibt [bai98]. Da die Oxidbildung potentialabhängig ist und die Feldstärke an Unebenheiten gemäß $E \propto U/r$ (mit dem Krümmungsradius r) erhöht ist, führt dieser Prozess zu einer Glättung der Oberfläche, sie wird poliert. Allerdings handelt es sich nicht um eine Glättung in atomarem Maßstab, wozu andere Präparationen geeigneter sind (siehe Abschnitt 2.2).

Mit wachsendem Potential nimmt die Dicke der Oxidschicht und damit ihre passivierende Wirkung zu, so dass trotz größerer Feldstärke der Strom nicht weiter ansteigt. Dies ist an dem Plateau der Stromdichte zu sehen, welches sich an das zweite Maximum anschließt. Die Zusammensetzung des Oxids ist dabei vom Elektrolyten abhängig, wie für NH_4F gezeigt wurde [lew00].

Es wurde beobachtet, dass der Auflösungsprozess je nach Lösungszusammensetzung mit unterschiedlichen Abtragungsgeschwindigkeiten für (111)- bzw. (100)-orientiertes Silizium abläuft. Dabei ist die Abtragung in Fluor-haltigen Säuren isotrop, wogegen in konzentrierter Kalilauge die Ätzgeschwindigkeit in (100)-Richtung typischerweise hundert Mal so groß ist, wie in (111)-Richtung [zha01]. Dies wird mit der Bindungsstruktur begründet, die für die (111)-Richtung durch die dreifache Bindung der Silizium-Atome in den Kristall hinein deutlich stabiler gegenüber Auflösungsreaktionen ist.

Ausbildung von Oszillationen

Ab einem anodischen Potential von ca. 4 V (bezogen auf die Kalomelektrode, siehe Kap. 2) können bei der anodischen Oxidation von Silizium Oszillationen des Ätzstromes beobachtet werden. Diese periodischen Schwankungen des Stromes erfordern einen Fluor-haltigen, sauren Elektrolyten und im Falle von n-dotierten Proben zusätzlich eine Beleuchtung der Si-Oberfläche. Es handelt sich um eine besondere Ausprägung der Si-Auflösung im Bereich der Elektropolitur.

Auch im galvanostatischen Modus können Oszillationen auftreten: um einen konstanten Stromfluss zu erhalten, muss die Spannung periodisch variiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur der potentiostatische Modus verwendet.

Die Oszillationen können von stark gedämpft bis ungedämpft, mit unterschiedlicher Periodendauer, verschiedenen Verhältnissen von Maxima zu Minima des Stromes, variabler Amplitude in Höhe und Breite und auch Mehrfachspitzen beobachtet werden. Auf die noch nicht einheitlich beschriebenen Ursachen der Oszillationen wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

1.3.2 Modell

In den letzten Jahren wurde am Hahn-Meitner-Institut eine mathematische Umsetzung eines physikalischen Modells zum oszillierenden Stromfluss in Fluor-haltigen Lösungen entwickelt, das die experimentellen Ergebnisse vollständig beschreiben kann [grz00a, grz00b]. Im Folgenden wird dieses Modell in seinen Grundzügen erläutert und schließlich anderen Modellen aus der Literatur gegenüber gestellt.

Das Modell basiert auf der Bedeckung der Silizium-Oberfläche mit Oxiden verschiedener Struktur, welche unterschiedliche Ätzraten besitzen. In der Abbildung 1.5 ist die Entwicklung der Oxidbedeckung schematisch im Verlauf eines Oszillationspulses dargestellt.

Der Abbildungszyklus beginnt mit der Bildung von Siliziumdioxid an den Stellen, an denen der Elektrolyt durch die stromlose Oxidauflösung das kristalline Silizium erreicht hat (Abbildung 1.5 (a)). Dort bildet sich Siliziumoxid mit passivierenden Eigenschaften (in der Skizze mit (p) bezeichnet), das bis zu einer vom Potential abhängigen Dicke wächst. Die Oxidauflösung im Elektrolyten findet die ganze Zeit statt und greift sowohl das noch vorhandene „alte“ Oxid, als auch das neu gebil-

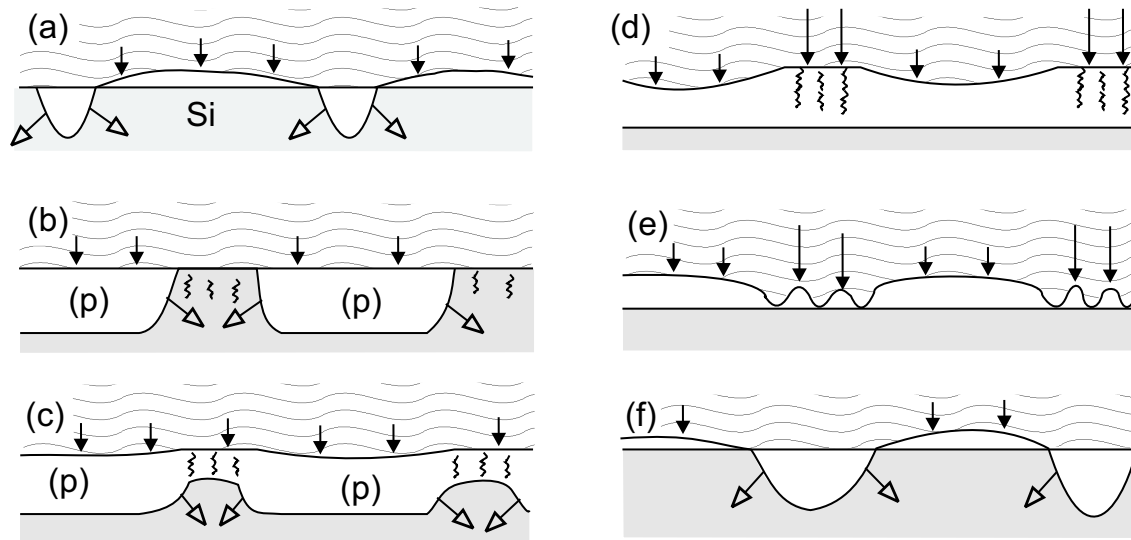


Abbildung 1.5: Oxidbedeckung während eines Oszillationspulses, nach [grz00b], siehe Text.

dete an (angedeutet durch die kleinen Pfeile). Schließlich ist die ganze Oberfläche mit neuem Oxid bedeckt, wobei die zuletzt oxidierten Gebiete große Verspannungen aufweisen (c). Entscheidend für das Modell ist die Annahme von Poren in derart verspanntem Siliziumoxid. Spannungen treten dann auf, wenn Silizium oxidiert und das sich bildende Oxid nicht genügend Raum zur Ausdehnung hat. Es bilden sich Risse und auch Poren, in die der Elektrolyt eindringen kann und das Siliziumoxid zusätzlich von innen her auflöst (d). Dadurch wird nicht nur parallel zur Grenzfläche geätzt, sondern auch entlang der Poren- und Rissoberflächen. Durch dieses dreidimensionale Ätzen geht das porenreiche Oxid schneller in Lösung als das massive, welches nur an der Oberfläche, also zweidimensional, aufgelöst werden kann (e). Am Ende des Zyklus bildet sich an den bereits oxidfreen Gebieten neues Oxid, während der übrige Bereich noch mit dichtem, passivierendem Oxid bedeckt ist (f). Dies entspricht der Situation zu Beginn (a), nur haben sich die Gebiete der Oxidauflösung und -neubildung gerade vertauscht.

Das beschleunigte Ätzverhalten von porenreichem Siliziumoxid ist auch für die Synchronisation verantwortlich. Das später gebildete Oxid weist Risse auf, welche zu einer schnelleren Auflösung führen, so dass Gebiete mit massivem Oxid „überholt“ werden können. Das Wechselspiel der beiden Oxidarten bleibt bei dem richtigen Verhältnis von Oxidationsrate zu Ätzrate erhalten. Dieses Verhältnis wird durch die Elektrolytzusammensetzung und das Angebot der Löchern festgelegt und ist damit entscheidend für die Ausbildung von Oszillationen (z.B. für 0,1 molare NH_4F -Lösung

mit einem pH-Wert zwischen 2,5 und 4,4 [lew93]). Eine Dämpfung wird als Desynchronisation beschrieben, die schließlich zu einem konstanten makroskopischen Stromfluss führt. Dies ist aber nicht gleichzusetzen mit einem Ende der einzelnen Oszillationen!

Die Gebiete unterschiedlicher Oxidbedeckung, auch Domänen genannt, besitzen eine Größe von 50-100 nm, wie aus AFM-Aufnahmen geschlossen wurde [nas98]. Dabei wurde die Grenzschicht Silizium|Siliziumoxid durch chemische Oxidauflösung freigelegt und die dann sichtbaren Mulden als Domänen interpretiert. Die Beschreibung der Grenzfläche als eine Zusammensetzung von Domänen, deren Ätzverhalten entscheidend für den Gesamtprozess ist, ist analog zum Bloch-Theorem zur Beschreibung der elektromagnetischen Eigenschaften von Halbleiterkristallen aufbauend auf der Elementarzelle. Es wird von einer lokalen Dickenvariation gesprochen, die zunächst keine makroskopische Auswirkung hat. Erst bei Synchronisation vieler oszillierender Domänen kommt es zur Ausbildung einer messbaren Stromoszillation und auch Dickenoszillation des Oxides.

Mathematische Umsetzung

Zur mathematischen Beschreibung wird die Oberfläche in einzelne Punkte unterteilt, deren jeweilige Oxidbedeckung durch sogenannte Dickenoszillatoren beschrieben wird. Diese Dickenoszillatoren wachsen, bis die Oxidschicht passivierend wirkt. Der Ionentransport wird unterbrochen und die Dicke des Oxids beginnt durch den Ätzprozess abzunehmen. Dies geschieht solange, bis die Schicht zu dünn für eine Passivierung ist: es findet ein Ionendurchbruch statt. Der untere Umkehrpunkt ist erreicht und eine erneute Oxidbildung an dieser Stelle möglich. Nun wächst das Oxid bis zur Passivierung an und so weiter. Der einzelne Dickenoszillator pendelt zwischen oberem und unterem Umkehrpunkt. (Die minimale Oxiddicke am unteren Umkehrpunkt wurde in der obigen, schematischen Beschreibung nicht berücksichtigt.)

Aus den vielen einzelnen Oszillatoren bildet sich im Falle der Synchronisation eine Gesamtoszillation. Zur Beschreibung des makroskopischen Verhaltens werden Methoden aus der Statistik herangezogen.

Das Ätzen des Oxids findet immer statt, ohne dass Strom fließt — eben rein chemisch. In diesem Modell wird von einem gleichmäßigen Oxidwachstum und einer variablen Ätzrate ausgegangen, weil die Oxidauflösung durch Inhomogenitäten der Oxidschicht variieren kann. Dabei werden analog zur physikalischen Beschreibung

zwei Oxidarten angenommen: ein passivierendes mit geringer Auflösungsrate und ein porenreiches mit hoher Rate. Eine weitere Vereinfachung ist der immer gleiche obere Umkehrpunkt der Dickenoszillatoren, ohne zwischen massivem und porenreichem Oxid zu unterscheiden.

Zur makroskopischen Beschreibung der Menge der Oszillatoren werden zwei Funktionen definiert: Zum einen die *Wahrscheinlichkeitsverteilung*, die die verschiedenen möglichen Periodendauern der Dicken-Oszillatoren enthält. Zum anderen der *Synchronisationszustand*, der beschreibt, wie viele der Oszillatoren sich gerade am unteren Umkehrpunkt befinden.

Der Synchronisationszustand ist für jeweils einen Zyklus der Oxidschicht definiert. Die Faltung dieses Zustands mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung ergibt den Synchronisationszustand des folgenden Zyklus. Dies führt bei fester Wahrscheinlichkeitsverteilung zu einem immer breiteren Synchronisationszustand, was sich makroskopisch als gedämpfte Oszillation beobachten lässt. Um ungedämpftes Verhalten beschreiben zu können, bedarf es einer Wahrscheinlichkeitsverteilung, die während eines Zyklus kürzer wird, so dass später startende Oszillatoren schneller sind.

Der Strom, der am Ort eines Dicken-Oszillators während einer Oxidation fließt, wird *Elementarstrompuls* genannt. Er beginnt mit dem Erreichen des unteren Umkehrpunktes und endet bei der maximalen Oxiddicke, dem oberen Umkehrpunkt. Sein Verlauf gibt die Oxidationsgeschwindigkeit wieder, die durch die zunehmende Passivierung abnimmt. Ausgehend von einer einzelnen Pore wird die Gestalt des Pulses aus der Freilegung des unoxidierten Siliziums in dieser Domäne gewonnen. Der Gesamtstrom, der makroskopisch beobachtet werden kann, wird durch eine Faltung des Synchronisationszustandes mit dem Elementarstrompuls erhalten. Weil das Oxidwachstum immer gleichartig abläuft, reicht es aus, den unteren Umkehrpunkt als Start des Strompulses zu kennen.

Als ein Ergebnis des Modells in Bezug auf diese Arbeit soll herausgehoben werden: Die genaue Gestalt des initiellen Strompulses zu Beginn der Oxidation einer wasserstoffterminierten Oberfläche ist zwar entscheidend für die ersten Oszillationen und Rückkopplungen zwischen Synchronisationszustand und Wahrscheinlichkeitsverteilung. Aber nach längerer Zeit ist kein Zusammenhang mehr zu erkennen zwischen Anfangspuls des Ätzstromes und der dauerhaften Oszillation. Diese wird letztlich nur durch die Rahmenbedingungen der Modellierung bestimmt, wozu die Ätzrate des Elektrolyten, die Gestalt des Elementarstrompulses und damit die Synchronisa-

tion zählen.

Andere Modelle

Die Gruppe von **Föll** [car98, car99] benutzt lokalisierte Oszillatoren im Nanometer-Maßstab und einen Synchronisations- und Desynchronisationsmechanismus zur Modellierung makroskopischer Stromoszillationen. Die Desynchronisation wird benötigt, um Oszillationen mit verbreiterten Maxima und gedämpfte Oszillationen simulieren zu können. Die Breite der Strommaxima wird dabei als Maß für die Synchronisation herangezogen.

Die einzelnen Oszillatoren besitzen einen schmalen Kanal, auch Pore genannt, durch den Reaktionsionen durch das sich bildende Oxid zum Silizium gelangen können. Während das Oxid wächst, wird der Ionentransport trotz länger werdenden Kanals nur unwesentlich geschwächt. Die treibende Kraft, die elektrische Feldstärke, nimmt stetig ab, aber erst bei Unterschreitung einer minimalen Feldstärke bricht der Ionentransport ab. Während des chemischen Auflösens der Oxidschicht bleibt die Pore geschlossen, bis die Feldstärke bei abnehmender Oxiddicke einen Wert erreicht, der zum Ionendurchbruch führt und neues Oxid gebildet werden kann. Der Auflösungsprozess wird mit einer konstanten Rate angenommen.

Wesentlich für dieses Porenmodell ist die Annahme einer maximalen und minimalen Feldstärke (die in der Umsetzung des Modells mit einer Verteilung dargestellt werden), mit zugehörigen Oxiddicken. Als typische Schwankung zwischen minimaler und maximaler Dicke werden 5,5 nm angegeben. Es wird angenommen, dass der Ionentransport unabhängig von der Feldstärke ist, solange die Pore geöffnet ist.

Die Synchronisation erfolgt durch benachbarte Kanäle, in deren Umgebung die Oxidbildung stattfindet. Befinden sich Kanäle nahe beieinander, ist die laterale Oxidation nur teilweise möglich und so die Oxidation in vertikaler Richtung begünstigt. Dadurch werden solche Kanäle schneller geschlossen und holen auf – sie synchronisieren sich also selbst mit den Nachbarkanälen. Die Desynchronisation beruht auf lokalen Spannungsverringerungen um einen offenen Kanal, welche einen Durchbruch in der Umgebung dieses Kanals verhindert. Dadurch kann nicht die gesamte Grenzfläche gleichzeitig oxidieren und einzelne Oszillatoren geraten durch eine Verlangsamung ihrer Dynamik völlig aus dem Takt.

Chazalviel u.a. [cha92b] benutzen als Grundlage für ihr Modell ebenfalls oszillieren-

de Domänen. Allerdings unterscheidet sich ihr physikalischer Ansatz der Oszillation sowie der Synchronisation: Die Domänen mit einer Größe von etwa 100 nm sind selbstoszillierend und im Grundzustand nicht synchronisiert. Erst eine Anregung von außen bringt die einzelnen, unabhängigen Gebiete in Takt und führt zu einem makroskopisch messbaren, oszillierenden Ätzstrom. Diese rhythmische Schwingung desynchronisiert mit der Zeit, wodurch nur gedämpfte Oszillationen zu beobachten sind. Messbare Oszillationen werden als Resonanzantwort eines Schwingkreises aufgefasst, die zu einer höchstens schwach gedämpften Oszillation führen kann. Die R- und C-Glieder dieses Schwingkreises sind durch die Probe, den Elektrolyten und die Potentialverteilung bestimmt. Eine dauerhafte Schwingung des makroskopischen Ätzstromes, noch dazu spontan — ohne Störung von außen, ist so nicht möglich.

Der einzelne Strompuls wird durch die Bildung eines Oxidfilms verursacht, dessen Dicke abhängig ist vom angelegten Potential. Das passivierende Oxid unterbindet einen weiteren Stromfluss, bis nach stromlosem Auflösen der Schicht ein neuer Strompuls entstehen kann. Die Domänenoszillationen werden als nicht überlappende Strompulse mit dazwischen liegenden stromlosen Phasen aufgefasst. Die Dauer der Strompausen hängt dabei von der Ladungsmenge des vorangegangenen Strompulses ab (je dicker das Oxid, desto länger die stromlose chemische Oxidauflösung). Folgende Annahmen liegen diesem Modell zugrunde: Die lokale Stromdichte ist abhängig von der Oxiddicke. Die Defektbildung an der $\text{SiO}_2|\text{Si}$ -Grenzfläche ist proportional zur Stromdichte. Da die Auflösungsrate des Oxids als abhängig von der Defektdichte an der $\text{SiO}_2|\text{Elektrolyt}$ -Grenzfläche angesehen wird, ist die Ätzrate zunächst gering und steigt immer weiter an.

Aus umfangreichen FTIR-Untersuchungen schließen Chazalviel u.a. [cha98]: die Dicke der Oxidschicht schwankt um einen Faktor zwei während der Oszillationen, wobei auch die Qualität des Oxids Schwankungen unterworfen ist. Die Oxidschicht weist eine geschichtete Struktur auf, deren Auflösungsrate von der obersten Schicht abhängt. Insgesamt wird von einem glatten Oxid ausgegangen, das keine Löcher oder Poren aufweist.

Lehmann basiert sein Modell zur Erklärung der Stromoszillationen auf einer konstanten Oxidbildungsrate, aber verschiedenen Oxidätzraten, je nach Art des Oxids [leh96]: In der galvanostatischen Anordnung bildet sich ein dichtes, glattes Oxid, das eine geringe Ätzrate aufweist. Das Potential steigt durch die passivierende Wirkung langsam an. Ab einer Dicke von etwa 11 nm sind die Spannungen im Oxid so groß, dass sich dieses schlagartig in ein weniger dichtes, raues Oxid umwandelt. Die-

ses besitzt eine größere Ionendurchlässigkeit, was das Potential sofort abfallen lässt (Depassivierung). Durch die deutlich größere Ätzrate dieses durchlässigen Oxids schrumpft die Oxiddicke insgesamt, bis das weiterhin entstehende, dichte Oxid darunter erreicht ist.

Lehmann betont, dass sich während der Oszillationen nicht die elektrochemischen Reaktionen verändern, sondern nur die Rate der Oxidauflösung periodischen Schwankungen unterworfen ist, weil sich dessen Struktur wandelt. Eine Synchronisation der gesamten Oberfläche bewirkt der Potentialabfall: dickeres Oxid wächst langsamer als dünneres, da bei letzterem das größere Potential in der Probe abfällt. Die Oxiddicke wird deshalb über die verschieden großen Bildungsraten beständig angeglichen.

Resumee

In den meisten modellhaften Beschreibungen sind die makroskopisch beobachtbare Oszillationen des Oxidationsstromes das Ergebnis gekoppelter Einzelereignisse. Neben der Frage, wie diese lokalen, periodischen, elektrochemischen Prozesse funktionieren, ist die Ursache für ein synchrones Oszillieren zu klären. Denn ohne eine weitreichende Synchronisation der vielen Einzelereignisse ist eine makroskopische Ausbildung nicht möglich. Darin unterscheiden sich die verschiedenen Modelle am stärksten. Damit wurde schon die Annahme gemacht, dass es sich um zahlreiche, örtlich getrennte Gebiete auf der Oberfläche handelt, die das elektrochemische Verhalten bestimmen. Die Grenzfläche wird nicht als *ein* System betrachtet, das als ganzes auf die Rahmenbedingungen reagiert, sondern das sich aus vielen kleinen Flächen zusammensetzt. Domänen werden solche begrenzten Bereiche einer Oberfläche genannt, die als zunächst unabhängig voneinander betrachtet werden.

Kapitel 2

Messmethoden und Präparationsverfahren

2.1 Messverfahren

2.1.1 Rastersondenmikroskopie

Das Messprinzip der Rastersondenmikroskopie basiert auf einer sehr feinen Spitze, die so nahe an die Probenoberfläche herangeführt wird, dass es zu einer Wechselwirkung zwischen Sonde und Oberfläche kommt. Diese Wechselwirkung beruht auf elektrostatischen, magnetischen, hygroskopischen oder zwischenatomaren Kräften, je nach Typ des Mikroskopes. Letztere Wechselwirkung ist die wesentliche bei dem hier benutzten Rasterkraftmikroskop. Durch eine exakte, hochauflösende Positionierung

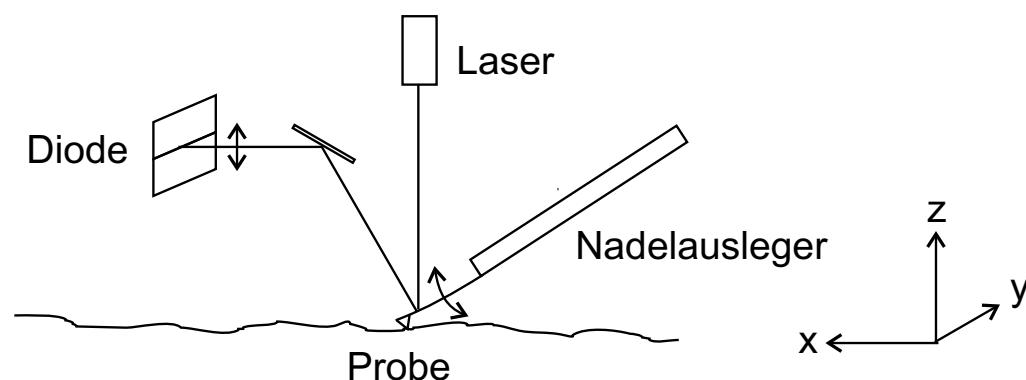


Abbildung 2.1: Schema der optischen Detektionsweise eines Rasterkraftmikroskopes.

der Sonde mittels Piezokristallen wird eine Abrasterung der Oberfläche ermöglicht. Ein optischer oder elektronischer Rückkopplungsmechanismus hält den Abstand zur

Oberfläche konstant und liefert die Informationen über die Oberflächentopografie. In der Abbildung 2.1 ist das optoelektronische Mess- und Regelprinzip dargestellt, bei dem der am Nadelausleger reflektierte Strahl auf eine unterteilte Photodiode gelenkt wird. Aus dem Verhältnis der Photoströme der Teildioden wird die Position der Nadel ermittelt und eine entsprechende Nachführung in z-Richtung, also senkrecht zur Oberfläche, ausgelöst.

Strukturen mit Dimensionen im Nanometer-Bereich können mit optischen Mikroskopen nicht mehr aufgelöst werden. Deren Auflösungsvermögen ist durch die Wellenlänge des Lichts begrenzt, und erreicht etwa 400 nm mit für das menschliche Auge sichtbarem Licht. Elektronenmikroskope erreichen eine weit bessere Vergrößerung, die bis zu wenigen Nanometern betragen kann. Nachteilig ist dabei, dass die Proben dafür in eine Vakuumkammer gebracht werden müssen, da die freie Weglänge von Elektronen an Luft zu gering ist. Ein Rasterkraftmikroskop¹, wie das in dieser Arbeit benutzte PicoSPM² der Firma Molecular Imaging, besitzt dagegen eine Auflösung bis in den Subnanometerbereich, ohne auf eine spezielle Umgebungsbedingung angewiesen zu sein. Neben den üblichen Betriebsmodi an Luft und im Vakuum ist es auch möglich, in beliebigen Atmosphären und in Flüssigkeiten zu arbeiten. Allerdings eignen sich nur relativ glatte Oberflächen zur Untersuchung mit Rastersondenmikroskopen. Relativ in Bezug zur abtastenden Spitze, die eine quadratische, gleichseitige Pyramide darstellt, mit einem Öffnungswinkel von etwa 70° und einem Krümmungsradius von 20-60 nm, nach Herstellerangaben. Das gemessene Oberflächenprofil entspricht einer Faltung der tatsächlichen Topografie mit der Geometrie der Nadelspitze. Nur Strukturen, die stumpfer als diese Nadelgeometrie sind, werden korrekt aufgelöst [isk93]. Deshalb wird bei den Präparationsverfahren auf eine atomar glatte Oberfläche als Resultat geachtet (siehe Seite 38).

Sehr attraktiv für diese Arbeit ist die Möglichkeit, Bilder *während* der elektrochemischen Präparation von Proben aufzunehmen (als **in-situ** Mikroskopie bezeichnet), da die Flüssigkeitszelle des PicoSPM als Elektrochemiezelle konzipiert ist. Dies erlaubt die Abbildung struktureller Veränderungen der Oberfläche im Verlauf einer nasschemischen Reaktion und kann so die zeitliche Entwicklung einer Grenzflächenreaktion sichtbar werden lassen. Eingeschränkt wird der Einsatz des AFM für die Photoelektrochemie durch den optischen Rückkopplungsmechanismus. Das Nanoscope III verwendet einen roten Laser, dessen Strahlung von Silizium absorbiert wird.

¹englisch: atomic force microscope = AFM

²Scanning Probe Microscope

Deshalb wurden die in-situ Experimente für diese Arbeit an p-dotiertem Silizium durchgeführt, dessen anodische Oxidation durch eine Beleuchtung nicht beeinflusst wird.

Für diese Arbeit wurden zwei Varianten der Datengewinnung benutzt:

Zum Einen die übliche Flächen-Abbildung, bei der ein festgelegtes, quadratisches Gebiet kontinuierlich abgerastert wird. Verändert sich die Oberflächentopografie mit der Zeit, so ergibt sich eine uneinheitliche Struktur der Fläche, da die zeitliche Entwicklung als örtliche sichtbar wird. Für ein typisches Bild mit 512 Punkten Kantenlänge werden 102 Sekunden benötigt und alle in dieser Zeit auftretenden Veränderungen mit aufgenommen.

Soll die Veränderung einer einzelnen Struktur, z.B. einer oszillierenden Domäne sichtbar gemacht werden, ist die Zeilen-Abbildung vorzuziehen. Dabei wird nur eine Linie auf der Probenoberfläche abgefahren und daraus ein scheinbares Abbild einer Fläche aufgebaut. Dadurch werden auch schnelle Veränderungen der Struktur direkt sichtbar. Allerdings gilt dies nur für eine drift-freie Aufnahmesituation, so dass die abgefahrte Linie örtlich fest bleibt.

Nachfolgend werden die beiden benutzten rastermikroskopischen Verfahren, die Rasterkraftmikroskopie und die Reibungskraftmikroskopie mit ihren zugrunde liegenden Wechselwirkungen vorgestellt:

Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop gewinnt die Daten der Oberflächentopografie durch ein physikalisches Abtasten der Probe. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Nadel in direktem Kontakt zur Probenoberfläche betrieben, d.h. die Nadel wird angedrückt. Dies ist für die in-situ-Messungen erforderlich, da in Lösungen keine Adhäsion wirkt. Ohne Andruckkraft ist kein stabiler Kontakt möglich. Die Kräfte zwischen Nadelspitze und Probenoberfläche in wässrigen Medien lassen sich wie folgt einteilen:

van-der-Waals anziehende Kraft aufgrund der immer vorhandenen und sich gegenseitig induzierenden temporären Dipole in atomarem bzw. molekularem Maßstab. Je nach Geometrie der beteiligten Körper liegt ihr ein r^{-2} - bis r^{-4} -Gesetz zu Grunde;

Coulombsche und quantenmechanische Kräfte zwischen den sich überlagern-

den Elektronenhüllen der Atome von Spitze und Probe bzw. der energetischen Anhebung der Niveaus von bindenen Zuständen, diese Kräfte wirken abstoßend.

Diese drei Kräfte können durch das empirische Lennard-Jones Potential beschrieben werden, mit einem abstoßenden Term, der mit der zwölften Potenz des Abstandes eingeht, und einem anziehenden Term mit der sechsten Potenz des Abstandes: $F \propto r^{12} + r^{-6}$. Dieses Potential wird für eine Entfernung von etwa 3 Å minimal und wirkt so stabilisierend auf die Wechselwirkung von Nadel und Probe [sar91].

Federkraft des Nadelauslegers bei Auslenkung aus der Ruhelage, die durch die Vorspannung beliebig einstellbar ist;

Elektrostatik je nach Oberflächenladung anziehende oder abstoßende Kraft;

Hydratation abstoßende Kraft durch das Bestreben, einen Wasserfilm auf einer hydrophilen Oberfläche zu bilden und zu erhalten;

hydrophobe Wechselwirkung anziehende Kraft durch die Verdrängung des Wassers auf hydrophoben Oberflächen; dadurch werden Teile, zwischen denen eine wässrige Lösung vorhanden ist, gegenseitig angezogen.

Zur Aufnahme von Bildern mit dem Raster-Kraft-Mikroskop ist die Einstellung der Federkraft entscheidend, da dies die einzige, direkt zu steuernde Kraft ist. Durch eine Beobachtung der Auslenkung des Nadelhalters aus seiner Ruhelage beim Annähern von Spitze und Probe, der sogenannten Kraft-Kalibrierung, kann der Punkt minimaler Andruckkraft gefunden werden. In diesem Abstand addieren sich alle auf die Nadel wirkenden Kräfte zu Null, so dass die Spitze über die Oberfläche geführt werden kann, ohne an ihr zu zerren oder sie einzudrücken. Dies ist wichtig für die Reproduzierbarkeit der Messungen: eine exakt gleich große Andruckkraft stellt sicher, dass die Topografie unter gleichen Bedingungen aufgenommen wird. Ist diese Andruckkraft gleich Null, wird die Oberfläche ohne Verformung, also unabhängig von ihrer Härte und Flexibilität, abgebildet.

Das Rasterkraftmikroskop unterscheidet zwei verschiedenen Betriebsmodi:

Zum Einen der Modus mit konstanter Andruckkraft („constant force mode“), der durch beständiges Nachregeln der Höhe des Nadelauslegers die anfangs eingestellte Andruckkraft konstant hält. Die z-Position des Systems ergibt dabei direkt das Topografie-Signal — der Laser-Reflex auf der Diode bleibt fixiert.

Zum Anderen der Modus konstanter Höhe („constant height mode“), bei dem die vertikale Position der Nadel unverändert bleibt. Die topografischen Informationen werden durch das Diodensignal erhalten, das die variierende Verbiegung des Nadelauslegers beim Abfahren der Oberfläche wiedergibt.

Diese beiden Modi zeichnen sich durch den Grad der Rückkopplung des Systems aus. Durch maximale Rückkopplung kann die Andruckkraft konstant gehalten werden, verursacht aber leicht Resonanzen, die die Bildqualität verschlechtern. Ohne Rückkopplung bleibt die Position des Nadelhalters fixiert. Dabei kann es leicht zu einem Abriss des Kontaktes zwischen Nadel und Probe kommen. Außerdem liefert das Diodensignal kein direktes Höhensignal, weshalb der „constant force mode“ in dieser Arbeit vorgezogen wurde und die Rückkopplung so hoch wie möglich eingestellt wurde. Dies stellt einen konstanten, nahezu kraftfreien Betrieb des Rasterkraftmikroskopes sicher.

Reibungskraftmikroskopie

Zusätzlich zur Rasterkraftmikroskopie wurde die Reibungskraftmikroskopie angewandt. Dabei wird die Nadel nicht in x-Richtung, sondern quer dazu (in y-Richtung) zeilenweise über die Probenoberfläche bewegt (vgl. Abb. 2.1). Durch die Reibung zwischen der Oberfläche und der Spitze kommt es zu einer Verkipfung des Auslegers, die den Laser-Strahl entsprechend seitlich ablenkt. Da die Photodiode viergeteilt ist, kann auch diese seitliche Ablenkung des Laserstrahls als Differenzsignal der Einzeldioden gemessen werden und dient als Datenquelle für dieses Verfahren.

Je größer die Reibungskräfte sind, desto stärker ist die Verkipfung der Nadel und damit das Differenzsignal zwischen den linken und rechten beiden Dioden. Auch Rauigkeiten und Steigungen führen zu einer größeren Torsion des Nadelhalters, was bei atomar glatten Oberflächen jedoch keine Rolle spielt. Um die Reibungskontraste besser zu identifizieren, empfiehlt es sich, zwei Reibungsaufnahmen voneinander abzuziehen, bei denen die Nadel in unterschiedlicher Richtung über die Probenoberfläche geführt wurde [ove93]. Ein parallel aufgenommenes topografisches Abbild der Oberfläche erleichtert zusätzlich die Identifikation der Signalursache. Liefert das Höhenbild keinen Hinweis auf topografische Ursachen des Reibungssignals, so sind unterschiedliche Materialien der Probenoberfläche verantwortlich.

Diese Reibungsunterschiede werden durch die materialspezifische Wechselwirkung von Nadel und Probenoberfläche verursacht. Sie hängen mit den oben angeführten

Kräften zusammen: Entscheidend ist die Oberflächenenergie, also das Maß für die hydrophile oder hydrophobe Wechselwirkung, welche den Abstand von Nadel und Probe bestimmt.

2.1.2 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronen-Spektroskopie wird unterteilt nach den Anregungsenergien der Photonen, die als ultraviolette oder Röntgen-Strahlung (X-ray) zum Einsatz kommt. Entsprechend spricht man von UPS bzw. XPS, oder allgemein ESCA, *Elektronen-spektroskopie zur chemischen Analyse*.

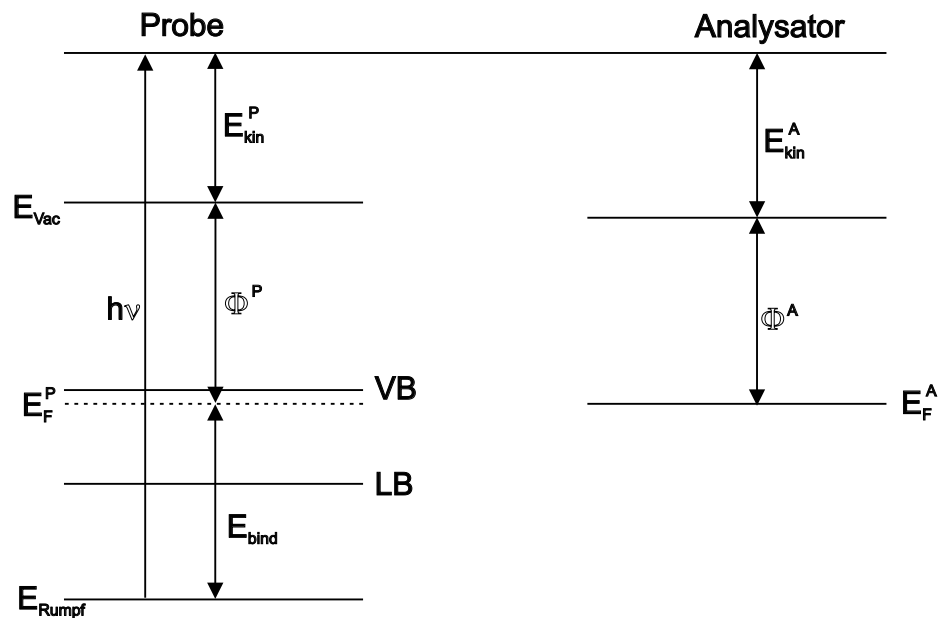


Abbildung 2.2: Prinzip der Photoelektronenspektroskopie; siehe Text.

Die Strahlung kann Elektronen aus dem Probenmaterial herauslösen, die von einer Elektronenoptik auf den Detektor abgebildet werden. Während mit UPS Valenzelektronen angeregt werden, können mit XPS Rumpfelektronen gelöst werden. Die dabei gemessenen charakteristischen Bindungsenergien ermöglichen über die Identifizierung der vorhandenen Elemente hinaus eine Bestimmung des Oxidationszustandes. Damit lassen sich im Idealfalle die an der Probenoberfläche vorhandenen Verbindungen komplett aufklären.

Der zu Grunde liegende äußere Photoeffekt ist dann möglich, wenn die Energie der Photonen, die auf die Probe treffen, größer ist als die Austrittsarbeit der Elektronen,

Φ^P . In der Skizze 2.2 sind die Energieniveaus der Probe und des Analysators für XPS aufgetragen. Die Fermi-niveaus von Probe und Analysator, E_F^P bzw. E_F^A , sind gleich, da die Probe elektrisch leitend mit dem Analysator verbunden ist. Wird ein Elektron von einem Photon mit der Energie $h\nu$ aus seinem Rumpfniveau E_{Rumpf} ins Vakuum über der Probe gebracht, so sind die Bindungsenergie E_{bind} und die Austrittsarbeit Φ^P aufzubringen. Die dem Elektron zugeordnete kinetische Energie E_{kin} kann sich beim Annähern an den Detektor verändern, da dessen Austrittsarbeit Φ^A von der der Probe, Φ^P , verschieden sein kann. Beim Erreichen des Analysators gilt die Energiebilanz:

$$E_{kin}^A = h\nu - E_{bind} - \Phi^P - (\Phi^A - \Phi^P) = h\nu - E_{bind} - \Phi^A \quad .$$

Daraus ergibt sich die Bindungsenergie zu:

$$E_{bind} = h\nu - E_{kin}^A - \Phi^A \quad . \quad (2.1)$$

Diese Energiebilanz gilt nur für Elektronen, die in der Probe ohne Energieverlust an die Oberfläche gelangen konnten. Durch inelastische Stöße ergeben sich verringerte Energien, die nicht mehr eindeutig einem Element zugeordnet werden können. Elektronen, die so in der Probe Energie abgegeben haben, bilden den Untergrund in einem gemessenen Spektrum.

Mit einer Kalibrierungsmessung, die sich auf die Valenzbandkante eines Metalls bezieht, kann Φ^A bestimmt werden und so den gemessenen kinetischen Energien über Gleichung 2.1 die Bindungsenergien der Photoelektronen zugeordnet werden.

Trotz der elektrischen Verbindung von Probe und Analysator kann sich die Oberfläche einer Probe partiell elektrisch aufladen, was zu einer Verschiebung des gesamten Spektrums führt. Bei Silizium ist dieser Effekt schon bei Oxiddicken von wenigen Nanometern größer als die Verschiebung aufgrund der vorhandenen Bildladungen [kei99]. Deshalb wird eine bekannte Linie im Spektrum als Bezugspunkt benutzt. Bei Messungen an Proben, die erst nach der Präparation in die Vakuumkammer geschleust werden, ist die C 1s-Linie von adsorbierten Kohlenwasserstoffen bei 284,5 eV eine übliche Referenz.

Typische Anregungsenergien sind Emissionslinien von Gasentladungslampen (z.B. Helium I mit 21,2 eV und He II mit 40,8 eV), sowie von Röntgenröhren (hier: K_α -Linie von Magnesium bei 1253,6 eV). Die sogenannte Ausdringtiefe λ , bis zu der in

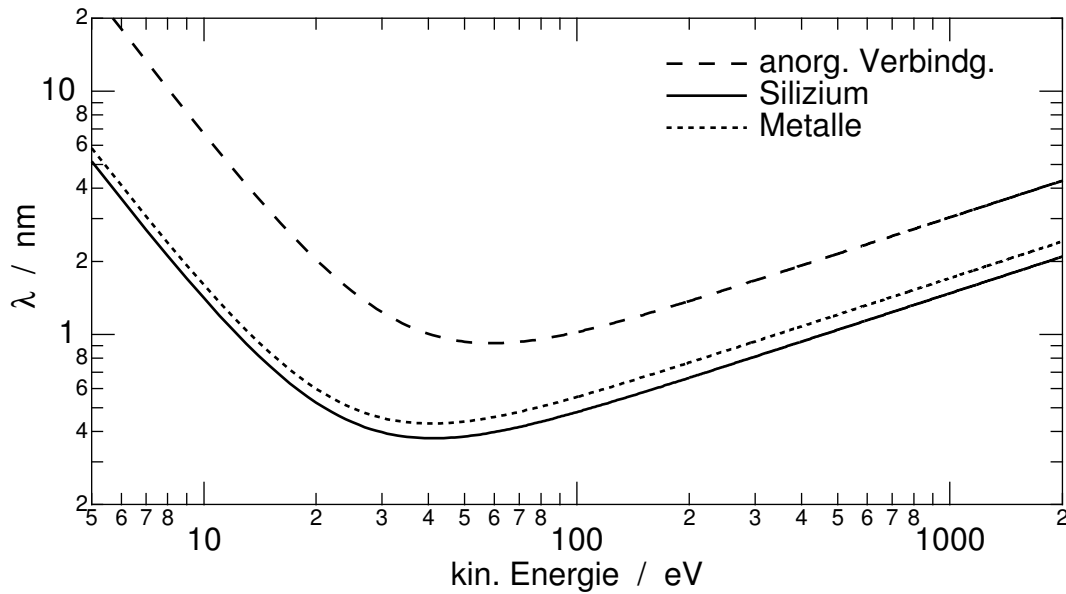


Abbildung 2.3: Ausdringtiefen von Photoelektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie in verschiedenen Materialien.

bewegliche Zustände angehobene Rumpfelektronen eine Probe verlassen können, ist abhängig von der Energie der Elektronen. Es gilt die empirische Formel [sea79]:

$$\lambda = \frac{A}{E^2} + BE^{1/2} \quad ,$$

mit einem quadratischen Term, der für Energien unterhalb 15 eV dominiert, und einem Wurzelterm, der oberhalb 75 eV die Ausdringtiefe bestimmt.

Für Silizium ergeben sich auf Grund der Bindungslänge von 0,235 nm die Konstanten zu $A = 126 \text{ nm(eV)}^2$ und $B = 0,047 \text{ nm/(eV)}^{1/2}$. Die Kurve hierfür ist in Abb. 2.3 zu sehen. Für Siliziumdioxid gibt es keine allgemeine Bindungslänge, da mehrere Kristallstrukturen vorliegen können. Den elektrochemischen Oxiden wird außerdem eine amorphe Struktur zugeschrieben.

Für die Photoelektronenspektroskopie wird ein Ultrahochvakuum (UHV) benötigt, was in-situ Aufnahmen von nasschemischen Oberflächenveränderungen nicht zulässt. Deshalb wurden die elektrochemischen Experimente in einer für solche Zwecke konstruierten Apparatur vorgenommen, die direkt an die Vakuumanlagen angeflanscht war. So konnte die Elektrochemie in Schutzatmosphäre durchgeführt werden und die Proben anschließend in die Messkammer transferiert werden, ohne in Kontakt mit Luftsauerstoff zu kommen. Durch Unterbrechung der elektrochemischen Prozesse sind „Momentaufnahmen“ der Oberflächenmodifikation möglich.

Zur Auswertung werden die einzelnen Pulse des Energiespektrums mit Kurven angenähert, die aus einer Kombination aus Gauß- und Lorentz-Funktionen bestehen. Neben der energetischen Position und Signalintensität sind die Halbwertsbreite, das Verhältnis von Gauß- zu Lorentz-Anteil und ein Asymmetriefaktor die veränderlichen Parameter. Die Photoelektronen besitzen eine Lorentz-förmige Energieverteilung, die durch die Apparatefunktion des Analysators mit einem Gaußprofil gefaltet wird. Je nach Messeinstellungen muss der Gaußanteil unterschiedlich stark gewichtet werden. Vor dieser rechnerischen Näherung wird der Untergrund abgezogen, der durch inelastisch gestreute Elektronen entsteht [sea90]. Erst dadurch sind die einzelnen Pulse für den Auswertalgorithmus zugänglich. Aus der Literatur sind die energetischen Positionen der Pulse für alle Elemente bekannt, ihre Aufspaltung in Mehrfachlinien aufgrund der Ursprungorbitale der Photoelektronen, sowie die Wirkungsquerschnitte. Für Silizium liegen die 2p-Linien als Doppellinien vor, deren zweite Komponente um +0,6 eV verschoben ist und die halbe Signalthöhe der ersten besitzt.

2.1.3 Schwingungsspektroskopie

HREELS

Die hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie³ misst die Energieabgabe von Elektronen, die an Festkörperoberflächen unter einem flachen Winkel reflektiert werden. Dabei werden charakteristische Energiemengen an die Oberfläche abgegeben, wenn Bindungen zum Schwingen angeregt werden. Aufgrund des flachen Einfallwinkels des Elektronenstrahls (55° zur Flächennormale) und der geringen Eindringtiefe der langsamen Elektronen (6 eV Beschleunigungsspannung) ist diese Methode äußerst oberflächenempfindlich [gru93]. Nur die äußersten Bindungen, wie die zwischen den adsorbierten Atomen und der Probe, werden angeregt und damit messbar. Die Anregungsenergien dieser Schwingungen liegen zwischen einigen wenigen und einigen hundert meV, was eine hohe Energieauflösung des Spektrometers erfordert.

Der Vorteil dieser Methode besteht darin, auch eine Wasserstoffterminierung auf Silizium direkt nachweisen zu können, was XPS nicht vermag. Von Nachteil dagegen ist die Tatsache, dass nur sehr glatte Proben eine ausreichende Reflexion bei geringer

³englisch HREELS: High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy

Streuung gewährleisten. Dies ist bei Wasserstoff-terminierten Siliziumoberflächen nach der Glättung der Fall. Die Oxidation führt sehr schnell zu einer Aufrauhung der Oberfläche, wie im Ergebnisteil gezeigt werden wird.

Im Rahmen einer Experimentierreihe am Fritz-Haber-Institut sollte diese Methode genauere Erkenntnisse über die Oberflächenzustände bei der initialen Oxidation liefern. Es gelang jedoch nicht, über das Stadium von Vorversuchen hinaus zu kommen. So konnte nur bestätigt werden, wie entscheidend die Vorbehandlung ist, um zu einer perfekt Wasserstoff-terminierten Siliziumoberfläche zu gelangen, frei von jeglichen Oxiden.

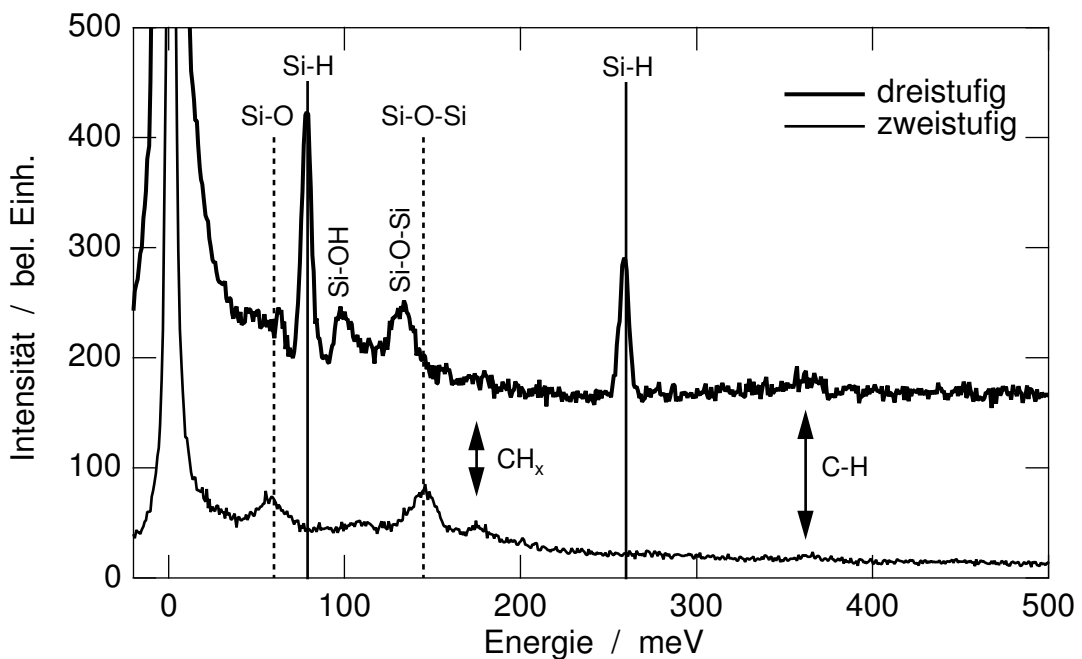


Abbildung 2.4: HREEL-Spektren verschieden präparierter Siliziumoberflächen (siehe Text). Dicke Linie: Wasserstoff; dünne Linie: Sauerstoff; Pfeile: Kohlenstoff.

In der Abbildung 2.4 sind Spektren einer Silizium-Probe (n-dotiert, (111)-orientiert, Dotierkonzentration 10^{15} cm^{-3}) zu sehen, die mit dem dreistufigen Präparationsverfahren zur Wasserstoff-Terminierung⁴ (fette Kurve) bzw. mit dem vereinfachten, zweistufigen Verfahren (dünne Kurve) vorbehandelt wurde.

Die dreistufig präparierte Probe zeigt sehr deutlich eine Wasserstoffterminierung: bei 81 meV die Si-H-Biegeschwingung und bei 262 meV die Si-H-Streckschwingung, beide als durchgezogene Linie markiert. Des Weiteren sind Signale bei 101 meV (Si-

⁴siehe Abschnitt 2.2

OH-Biegeschwingung) und bei 135 meV (asymmetrische Si-O-Si-Streckschwingung) zu sehen. Die Probe zeigt also immer noch einen gewissen Anteil an Oxid auf der Oberfläche, dessen Signalhöhe aber durch den größeren Wirkungsquerschnitt von Si-O-Schwingungen überbetont wird. Die Verunreinigung mit Kohlenwasserstoffen ist dagegen bei dieser Präparation vernachlässigbar (die Pfeile markieren bei 175 meV CH_x und bei 362 meV C-H-Streckschwingungen).

Die mit Oszillationen zweistufig vorbehandelte Probe ist im Gegensatz dazu nur mit Oxid bedeckt. (Markiert sind die Si-O-Biegeschwingung bei 60 meV sowie die Si-O-Si-Streckschwingung bei 145 meV.) Die Si-O-Si-Streckschwingung bei 135 meV ist nicht von der bei 145 meV zu trennen. Keinerlei Si-H-Schwingungen sind durch Absorptionssignale zu identifizieren. Eine Verunreinigung durch Kohlenwasserstoffe ist erkennbar, aber nur sehr gering ausgeprägt.

Die HREELS-Messungen bestätigen die Empfindlichkeit der Oberflächenterminierung. Das von Bitzer beschriebene dreistufige Verfahren ergibt eine nachweisbar mit Wasserstoff terminierte Silizium-Oberfläche. Bei Photostromoszillationen mit nachfolgender Dunkelstromtransiente ist das Abklingen entscheidend für den Erfolg der Terminierung. Wie in [lew92a] mit XPS-Messungen nachgewiesen, zeigt eine Dunkelstromtransiente von wenigen Sekunden Dauer eine gute Terminierung mit Wasserstoff an. Bei der Transiente der Präparation für das Spektrum in Abb. 2.4 zeigte sich jedoch ein sehr langsames Abklingen über einige hundert Sekunden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Probe eine zu hohe Rauigkeit aufwies, was eine Oxidation beim abschließenden Spülen begünstigt.

FTIR

Die Fourier-transformierte Infrarot Spektroskopie (FTIR) eignet sich mit entsprechenden Messzellen für in-situ-Untersuchungen von Oberflächen. Damit lässt sich die Grenzfläche von Silizium im Elektrolyten *während* elektrochemischer Experimente analysieren. Der Silizium-Kristall ist so angeordnet, dass die IR-Strahlung an der Grenzfläche Luft|Silizium eingekoppelt wird, an der im Kontakt zum Elektrolyten stehenden Fläche reflektiert wird und aus dem Kristall wieder in den Luftraum austritt (s. Abb. 2.5). Je nach Untersuchungsgebiet werden zwei verschiedene Reflexionskristalle eingesetzt: für die Si-O-Bindungen ein halbzyklindrischer Einkristall, in den die Strahlung zur einfachen Reflexion eingekoppelt wird, bzw. ein flacher, rechteckiger Kristall, dessen speziell angeschliffenen Kanten an den Querseiten ei-

ne vielfache Reflexion zwischen Ein- und Auskopplung erlauben. Letzterer wird für Messungen der Si-H-Schwingungen benötigt, um trotz der geringen Signalintensität durch mehrfache Reflexion an der Grenzfläche ein zur Analyse ausreichend hohes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Für die Si-O-Schwingungen bietet der Kristall mit Mehrfachreflexion keinen Vorteil, weil der dabei analysierte Energiebereich durch multi-Phononen-Schwingungen im Siliziumkristall absorbiert wird [rap96b].

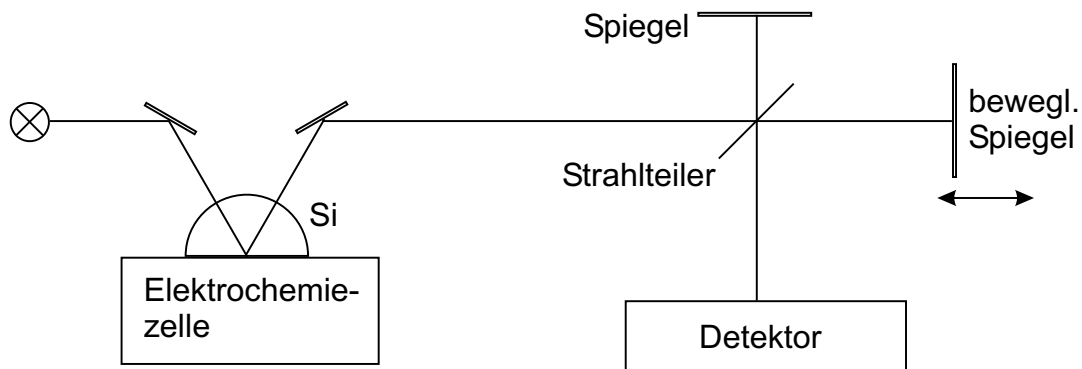


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau des FTIR-Spektroskops mit in-situ Elektrochemiezelle.

Da die Strahlung den ganzen Kristall bis zur Grenzfläche Kristall-Elektrolyt durchläuft, trägt die gesamte Oxidschicht zur Absorption des Signals bei. Es kann über das Verlustspektrum also direkt auf die Dicke des momentan vorhandenen Siliziumdioxids geschlossen werden. Dies setzt eine Kalibrierung voraus, die über einen bekannten Oxidationsprozess mit Hilfe der umgesetzten Ladungsmenge leicht möglich ist. Im vorliegenden Fall geschah dies durch die elektrochemische Oxidationsreaktion in Kaliumhydrogenphthalat (KHPht). Aus der Kenntnis des Bindungsabstandes ist die Zahl der Silizium-Atome pro Monolage abzuleiten und unter Annahme eines tetravalenten Oxidationsprozesses ergibt sich eine Ladungsmenge von $512 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für die Oxidation einer halben Doppelschicht bei (111)-orientiertem Silizium.

Biege- und Scherschwingungen sowie Wiege- und Schaukelmodi (wagging and rocking modes) können nicht aufgelöst werden, da die Multiphononenabsorption in Silizium das Signal zu stark abschwächt. Mit HREELS dagegen können auch solche Moden aufgelöst werden.

Molekülschwingungen werden durch Absorption elektromagnetischer Strahlung angeregt. Der reflektierten Strahlung wird dabei Energie im Bereich der Infrarotstrahlung ($10 \mu\text{m} < \lambda < 100 \mu\text{m}$) entzogen. Durch Vergleich mit einem Ausgangsspektrum ohne Probe erhält man das Absorptionsspektrum mit charakteristischen Banden. Da

auch die Raumluft Absorptionsbanden im untersuchten Bereich besitzt (genauer: der Sauerstoff), wird die ganze Apparatur mit Stickstoff gespült.

Das benutzte Spektroskop ist nach dem Bruker-Prinzip aufgebaut (vgl. Abb. 2.5): Im Strahlengang befindet sich ein Michelson-Interferometer statt eines Monochromators. Dieses zerlegt die transmittierte Strahlung in seine Fourier-Komponenten durch die Verschiebung des einen Spiegels. Eine anschließende Fourier-Transformation wandelt das Spektrum, das sich auf die Spiegelposition bezieht, in das Transmissionspektrum als Funktion der Energie um. Die Auflösung dieses Messprinzips ist durch die maximale Spiegelverschiebung gegeben. Dies bietet den Vorteil relativ schneller Messungen, wodurch eine Untersuchung der Oxidbedeckung während der initiellen Oxidation von Silizium möglich wird. Je nach Aufbau des Experiments (Einkopplung der Strahlung, Reflektivität der Oberfläche, Justage auf den Detektor) ist eine Mittelung über mehrere Spektren nötig, um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Auch das Auflösungsvermögen bestimmt den Zeitbedarf der Messung. Für die Messungen dieser Arbeit wurde eine möglichst geringe Messzeit gewählt, um zahlreiche Datenpunkte bei der einsetzenden Oxidation einer Wasserstoff-terminierten Silizium-Oberfläche zu erhalten.

2.2 Probenkonditionierung

Kristallines Silizium wird in großtechnischem Maßstab für die Halbleiterindustrie produziert und als Wafer (Scheiben von mehreren 100 μm Dicke und typischerweise 10 cm Durchmesser) ausgeliefert. Diese sind in unterschiedlichen Kristallorientierungen und Leitfähigkeiten⁵ lieferbar. Solches handelsübliche Silizium bildet die Grundlage für die Proben, die für die Experimente dieser Arbeit verwendet wurden. Alle Wafer besaßen geringstmöglichen Fehlschnitt bezüglich der angegebenen Kristallorientierung und sind im Czochralski-Verfahren, dem Ziehen aus einem Tiegel mit flüssigem Silizium, hergestellt worden.

Die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Proben mussten eine definierte, reproduzierbare Oberfläche besitzen und außerdem frei von Fremdatomen sein. Für die Untersuchungen mit den Rastersondenmikroskopen bedurfte es darüber hinaus auch einer Glättung der Probenoberfläche in atomarem Maßstab.

⁵Statt der vom Hersteller angegebenen Leitfähigkeiten werden in dieser Arbeit Dotierkonzentrationen benutzt. Der Zusammenhang ist über dokumentierte Messkurven nachzuvollziehen [sze81].

Bevor die Silizium-Proben geglättet, definiert oxidiert oder mit Wasserstoff terminiert werden, werden Verunreinigungen von der Oberfläche entfernt. Dazu zählen mögliche Rückstände des Herstellungsprozesses (Chemikalien, Sägerückstände) sowie Staub oder Fette durch die Lagerung und Handhabung. Die Beseitigung organischer Verunreinigungen geschieht mit organischen Lösungsmitteln. Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden zunächst abwechselnd mit Ethanol und Aceton im Ultraschallbad vorgereinigt. Ethanol liefert gleiche Ergebnisse wie Methanol, besitzt aber den Vorteil der einfacheren Handhabung aufgrund der geringeren Toxizität. Alle benutzten Chemikalien besaßen mindestens den Reinheitsgrad „p.A.“ (zur Analyse geeignet).

Schwermetalle werden entfernt, indem die Oberfläche in einer kochenden Lösung aus Salzsäure, H_2O_2 und Wasser (im Mengenverhältnis 1:1:5) oxidiert wird und anschließend die Oxidschicht in einer HF-Lösung aufgelöst wird. Die Metalle werden komplexiert und zusammen mit anderen an der Oberfläche haftenden oder in die obersten Schichten eingedrungenen Fremdstoffe in das Oxid eingebettet und gehen mit diesem in dem nachfolgenden Präparationsschritt in Lösung. Dies ist Teil zwei des oft zitierten Standardreinigungsverfahrens, welches von der Firma RCA entwickelt wurde [ker70]. Dabei dient Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel für Silizium. Durch eine wiederholte Oxidation und Oxidentfernung werden Verunreinigungen mitsamt den äußeren Kristallebenen entfernt.

Zwischen den einzelnen Arbeitsschritten werden die Proben ausgiebig mit Tridest⁶ gespült, um eine chemikalienfreie Oberfläche zu gewährleisten. Da auch solch reines Wasser die Siliziumoberfläche durch seine leicht ätzende Wirkung beeinflusst und also auch eine Lagerung in reinem Wasser die Probenoberfläche verändert, werden die Proben immer unmittelbar vor jedem Experiment präpariert. Bei einer Wasserstoff-Terminierung ist die Oberfläche nach dem letzten Schritt der Präparation hydrophob, so dass das Spülwasser abperlt.

Zur Bestimmung des pH-Wertes der Elektrolyten wurde ein Standard-pH-Meter benutzt, dessen Messsonde aus einem Metall besteht, das von einer definierten Salzlösung umgeben ist. Über eine Ionenbrücke findet der elektrische Kontakt zur untersuchten Lösung statt. Je nach elektromotorischer Kraft der Lösungionen fließen Elektronen über die Elektronenbrücke von oder zur Sonde. Dadurch lässt sich das

⁶Tridest bezeichnet enthärtetes, mehrfach mikro-gefiltertes Wasser mit einem spezifischem Widerstand von $18,2\text{ M}\Omega\text{cm}$, was dem theoretisch erreichbaren Maximum von Wasser bei 25°C entspricht. Das benutzte Milli-Q besitzt nach einer Ultrafiltration einen TOC-Gehalt von 3-5 ppm (TOC = total organic carbon).

elektrochemische Potential der Lösung als anliegende Spannung messen. Die Genauigkeit dieser Methode liegt —korrekte Kalibrierung vorausgesetzt— bei einer zehntel pH-Stufe.

Für diese Arbeit wurde eine gesättigte Kalomelelektrode (SCE = saturated calomel electrode) benutzt, die aus einer Hg/Hg₂Cl₂-Elektrode in einer gesättigten KCl-Lösung besteht. Zur Normalelektrode — eine von Wasserstoff umströmte Platinelektrode (NHE = normal hydrogen electrode) — beträgt die Potentialdifferenz der SCE-Elektrode 0,2412 Volt.

Photoelektrochemische H-Terminierung

Eine erfolgreich entwickelte Methode, Silizium mit Wasserstoff zu terminieren, ist die Bildung eines anodischen Oxids in Kaliumhydrogenphthalat und dessen zweistufiges Auflösen in NH₄F-Lösung. Diese von Bitzer beschriebene dreistufige Methode [bit93] wurde in der vorliegenden Arbeit als Referenz benutzt.

Nach der Vorreinigung mit abschließender Oxidentfernung wird die Probe in 0,1-molare Kaliumhydrogenphthalatlösung getaucht und elektrochemisch oxidiert. Damit nicht nur ein dünnes Oxid gebildet wird, welches die Oberfläche passiviert und so vor weiterer Oxidation schützt, wird ein ansteigendes anodisches Potential angelegt. Die Feldstärke ermöglicht einen Ionentransport durch das sich bildende Siliziumoxid hindurch. Um den tetravalenten Oxidationsprozess auch bei n-Si zu ermöglichen, werden diese Proben mit Weißlicht der Strahlungsleistung von 1000 Wm⁻² bestrahlt und so Elektronen-Loch-Paare an der Probenoberfläche zur Verfügung gestellt.

Ausgehend vom Ruhepotential bei ca. -0,6 V (alle Potentialangaben werden auf die SCE bezogen), wird das Potential mit einer Anstiegsgeschwindigkeit von 100 mV/s bis auf +9,5 V erhöht. Dabei bildet sich die typische U-I-Kennlinie aus mit den beiden anodischen Maxima. Nach dem sich anschließenden Plateau der Kennlinie steigt der Strom rasch an. Die Präparation von Bitzer verlangt eine Begrenzung der Stromdichte auf maximal 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Erreicht der anwachsende Strom diesen Grenzwert, wird das anliegende Potential auf dem aktuellen Wert konstant gehalten. Durch die dicker werdende Oxidschicht passiviert die Oberfläche zusehends und lässt den Strom bei festem Potential langsam absinken. Sobald der untere Grenzwert der Stromdichte von 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ erreicht wird, wird die Potentialerhöhung fortgesetzt. Dadurch steigt der Strom wieder an bis die Potentialvergrößerung erneut unterbrochen werden muss und pendelt so zwischen oberem und unterem Grenzwert der

Stromdichte.

Durch eine Bestimmung der Ladungsmenge, die während der anodischen Oxidation geflossen ist, lässt sich die Oxiddicke berechnen und damit eine Kalibrierung durchführen (wie sie z.B. für die FTIR-Messungen benötigt wird).

Nach diesem ersten Schritt wird das Oxid in einer 0,2M NH_4F -Lösung mit $\text{pH}=4$ bei $+0,5\text{ V}$ im Dunkeln abgetragen. Dabei wird nach einiger Zeit eine Dunkelstromtransiente beobachtet, nach deren Abklingen die Lösung erneut gewechselt wird. In einer 0,2-molaren Ammoniumfluoridlösung, nun jedoch mit $\text{pH}=4,9$, wird die Oberfläche weiterhin im Dunkeln bei $+0,5\text{ V}$ geätzt. Der Dunkelstrom klingt weiter ab, was als Indiz für die vollständige und gleichmäßige Terminierung dient. Die Ätzrate bei $\text{pH}=4,9$ ist gegenüber $\text{pH}=4$ aufgrund der Ionenzusammensetzung deutlich reduziert, weshalb der größte Teil der Oxidschicht mit hoher Ätzrate aufgelöst wird und das restliche Oxid langsam entfernt wird, um eine glatte Oberfläche zu gewährleisten.

Zweistufiges Terminierungs-Verfahren

Für einen großen Teil der Messungen ist eine perfekte H-Terminierung nicht notwendig. Es hat sich als völlig ausreichend erwiesen, die Silizium-Proben mit einem vereinfachten Verfahren zu präparieren, welches ohne den aufwendigen Elektrolytwechsel auskommt, der im oben beschriebenen dreistufigen Verfahren vorgesehen ist. Gerade beim Einsatz eines großen Reservoirs mit Umwälzpumpe ist es wünschenswert, auf Flüssigkeitswechsel verzichten zu können, um Vermischungen und Verunreinigungen zu vermeiden.

Das Verfahren besteht aus einer Oxidation unter Oszillationsbedingungen, bei der mindestens fünf Strommaxima beobachtet werden. Anschließend wird die Dunkelstromtransiente aufgezeichnet und besonderes Augenmerk auf das Abklingen des Stromes nach dem Maximum gelegt. Sollte die Stromdichte nicht rasch auf einige wenige $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ abklingen, so wird das Verfahren wiederholt (s.a. den folgenden Abschnitt zur Dunkelstromtransiente auf S. 36). Damit werden Silizium-Oberflächen mit der geringsten Oberflächenzustandsdichte ($10^{10}\text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$) erreicht [rau95].

Mit diesem vereinfachten Verfahren wurden die Messreihen zur Oszillation und Gestalt der Kennlinie, bei Variation der Dotierung, der Vorschub-Geschwindigkeit, der Bestrahlungs-Stärke, der Orientierung sowie der Lösung durchgeführt. Kontrollmes-

sungen sowie den exakten Untersuchungen der Grenzfläche mit FTIR, HREELS und PEEM, als auch den Untersuchungen des allerersten Strompulses nach Einschalten der Oxidationsbedingungen ging jedoch die dreistufige Präparation voraus.

Dunkelstromtransiente

Wird der Stromfluss durch eine Probe nach Abschalten der Oszillationsbedingungen (Beleuchtung, anodisches Potential von über 4 V bezüglich SCE) weiter chronoamperometrisch aufgezeichnet, so können sogenannte Dunkelstromtransienten beobachtet werden. Dazu wird eine Spannung eingestellt, die dem Ruhepotential entspricht, welches typischerweise +0,5 V beträgt. Da die Auflösung einer Oxidschicht in Fluor-haltigen, sauren Lösungen rein chemisch, also stromlos, erfolgt, ist kein Ladungstransfer zu erwarten. Im Widerspruch dazu werden sehr wohl charakteristische Strompulse beobachtet:

In Abbildung 2.6 sind typische Dunkelstromtransienten dargestellt. Nach etwa der Zeit, die der Periodendauer der anodischen Oszillationen entspricht, ist ein Maximum eines Stromberges auszumachen, dessen Intensität zwei Größenordnungen geringer als die eines Oszillationspulses ist. Solche Dunkelstromtransienten wurden erstmals von Matsumara und Morrison beschrieben [mat83]. Der anodische Strom tritt für n-Silizium bei Potentialen auf, für die eine ausgeprägte Verarmungsschicht bzw. Inversionsschicht vorliegt. Da n-Si, wie in Abbildung 1.1 gezeigt, im Dunkeln ein sehr gutes Sperrverhalten zeigt, die Dunkelstromtransiente jedoch Maximalwerte im Bereich von einigen $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (je nach pH-Wert und Molarität der Lösung) erreicht, kann das Verhalten über die üblichen Mechanismen des Ladungstransfers mit dem Valenzband nicht schlüssig beschrieben werden. Daher wird dieser Stromfluss mit einer Elektronen-Injektion in das Leitungsband erklärt.

Aus XPS-Untersuchungen ist bekannt, dass die Dunkelstromtransiente einhergeht mit einem Wechsel der Oberflächenterminierung von SiO_2 zu SiH [lew92b]. Die Dunkelstromtransiente setzt hiernach mit dem Erreichen der Grenzfläche $\text{Si}|\text{SiO}_2$ durch die Ätzfront ein, durchläuft ein Maximum und klingt dann auf einen Endwert ab, der von der Oberflächenterminierung und der zuvor durchgeführten Präparation abhängt. Im Maximum des Dunkelstroms wurde eine Koexistenz von Oxiden, Hydroxiden, Fluoriden und bereits H-terminierten Anteilen gefunden. Nach dem Abklingen des Dunkelstroms werden —je nach Probenkonditionierung— nur noch geringe Reste von Oxiden und Hydroxiden beobachtet. Die Oberfläche ist dann im

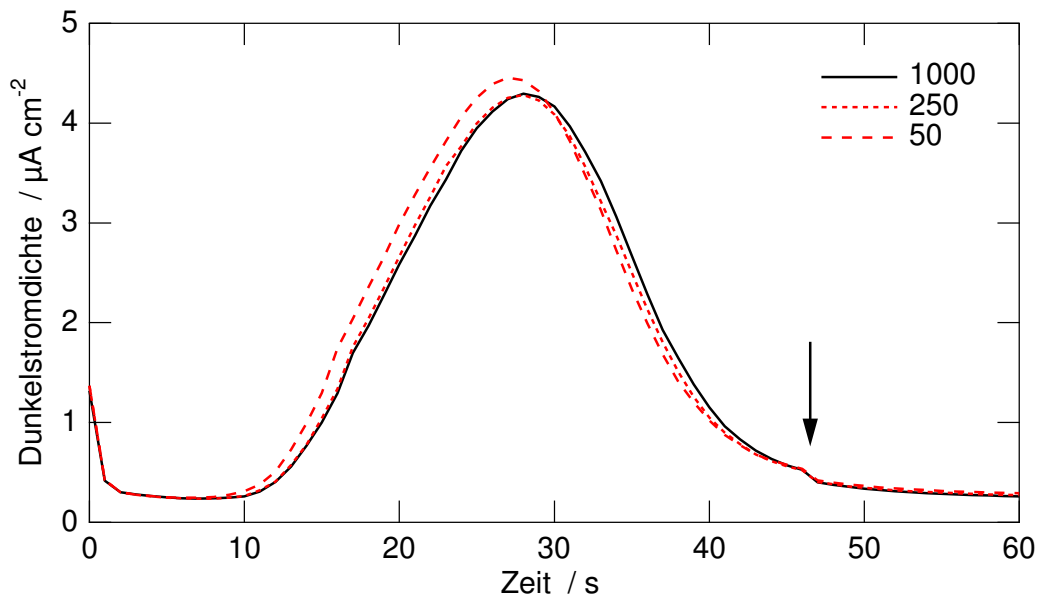
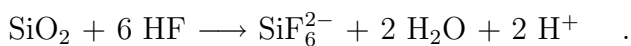


Abbildung 2.6: Dunkelstromtransiente nach Stromoszillationen bei verschiedenen Strahlungsintensitäten (in Wm^{-2}). Nach Abklingen der Transiente findet man eine reproduzierbar herstellbare Oberfläche, die als Ausgangspunkt für alle Messungen benutzt wurde. n-Si(100) in 0,1M NH_4F , pH=3,4.

Wesentlichen mit Wasserstoff abgesättigt.

Welche elektrochemischen Reaktionen mit dieser Transiente verbunden sind, ist unklar. Aus der Nettoreaktion der Oxidauflösung ergibt sich ohne Stromfluss eine Fluor-Terminierung der Grenzfläche:



Das gesamte Siliziumoxid der Oberfläche geht in Lösung und kein neues kann entstehen. Nach dem Modell aus Abschnitt 1.3.2 gelangen alle Oszillatoren an ihren unteren Umkehrpunkt, ohne dass ein neuer Elementarstrompuls ausgelöst wird. Die Oszillatoren werden noch darüber hinaus auf ihren Startwert geätzt.

Höhe und Breite der Stromtransiente sind ein Indiz für die Synchronisation der anodischen Oszillationen und Glätte der Grenzschicht. Unebenheiten stehen einem gleichmäßigen Auflösungsprozess der Oxidschicht entgegen und ergäben einen größeren Ladungsfluss aufgrund der vergrößerten Oberfläche.

Je geringer der Dunkelstrom nach Abklingen der Transiente ist, desto glatter und vollständiger mit Wasserstoff terminiert ist die Oberfläche [rap95b]. Dabei dient die

Höhe des anodischen Dunkelstromes als Maß für den Anteil von Fluor-terminierten Grenzflächenatomen [ben00]. Denn jeglicher anodische Stromfluss bedeutet eine Oxidation der Oberfläche. Bei einer geringen Stromdichte liegen nur wenige Stufen und Kanten vor, deren Silizium-Atome sehr leicht oxidieren können.

Die Gleichmäßigkeit der Dunkelstromtransienten ist auch ein Kriterium für die Gleichartigkeit der Probenoberfläche. Alle in Abb. 2.6 zu sehenden Transienten sind die letzte Stufe der zweistufigen Vorbehandlung. Es zeigt sich, dass diese Art der Probenpräparation eine reproduzierbare Probenoberfläche liefert mit genügend geringer Dunkelstromdichte. Gleichzeitig liefert dies einen Beleg für die Konstanz der Lösung. Dank des großen Reservoirs bleibt die Zusammensetzung des Elektrolyten auch über lange Zeiträume gleich. Es macht sich kein Verbrauch in Form eines sich verändernden pH-Wertes bemerkbar.

Eine typische Dunkelstromtransiente weist einen kleinen Knick kurz vor ihrem vollständigen Ausklingen auf, wie er hier für alle drei Transienten zum exakt gleichen Zeitpunkt auftritt (siehe Pfeil in Abb. 2.6). Dem muss eine kleine aber messbare Veränderung des elektrochemischen Prozesses zu Grunde liegen. Das kann eine Umlagerung der obersten Bindungsschicht sein, die einen veränderten Ladungsfluss zur Wasserstoffterminierung ergibt.

Präparation atomar glatter Oberflächen

Neben der H-Terminierung der Silizium-Oberfläche ist es für die Rasterkraftmikroskopie außerordentlich wichtig, eine sehr glatte Oberfläche zu präparieren. Denn nur wenn sich wenige atomare Stufen auf der untersuchten Fläche befinden, ist gewährleistet, dass die relativ stumpfe Nadel des Mikroskops verwertbare Daten liefert. Zur Sichtbarmachung von strukturellen Veränderungen der Oberfläche bei der initiellen Oxidation einer wasserstoffterminierten Oberfläche bedarf es deshalb atomar glatter Oberflächen, die möglichst breite Terrassen zwischen den einzelnen Stufen aufweisen. Die Breite solcher Terrassen ist durch den Fehlschnitt der Wafer, die Abweichung von der angegebenen Kristallorientierung, vorgegeben.

Die beiden zuvor beschriebenen Verfahren führen nur zu einer *makroskopisch glatten* Silizium-Oberfläche. Deshalb werden Präparationsschritte benutzt, die eine hohe laterale, aber nur geringe vertikale Ätzrate aufweisen. Dies ist abhängig von der Kristallorientierung der Proben. Von O. Nast wurde ein Präparationsverfahren für (111)-orientiertes Silizium beschrieben, das zuverlässig zu einer sehr glatten Ober-

fläche führt, wie sie für die Rastersondenmikroskopie benötigt wird [nas97]:

Auch dieses Präparationsverfahren beginnt mit zwei Reinigungsstufen im Ultraschallbad, eine mit Aceton und eine in Ethanol, nach denen jeweils ausgiebig mit Tridest gespült wird. Dem schließt sich eine Oxidation in einer sauren Peroxidlösung an (6 Teile H_2SO_4 (96%), 1 Teil H_2O_2 (30%), 3 Teile H_2O), die auf 70°C erwärmt ist, was den Ätzprozess beschleunigt, aber noch unter der Zersetzungstemperatur von H_2O_2 liegt. Nach 10 Minuten Oxidation wird die Probe 15 Minuten lang in konzentrierte NH_4F -Lösung (40%) gegeben, wodurch die Oxidschicht abgetragen wird. Damit erhält man eine atomar glatte, oxidfreie Siliziumoberfläche, die sich auf rastermikroskopischen Aufnahmen terrassenartig gestuft darstellt — für (111)-orientierte Silizium-Scheiben mit einem Fehlschnitt von weniger als 1 Grad.

Kapitel 3

Zyklische Voltammografie an belichteten Si(111), (100) und (113) Proben

Bei der elektrochemischen Oxidation von Silizium dient in potentiostatischer Anordnung der fließende Strom als Kontroll- und Messgröße. Alle an den Reaktionen beteiligten Ladungsträger werden hierdurch erfasst und geben so Hinweise auf Art und Umfang der Reaktionsprozesse. Die mikroskopischen Vorgänge an der Grenzschicht Silizium|Elektrolyt werden damit als Ladungsfluss makroskopisch beobachtbar. Daher auch der Begriff *Kennlinie*. Um die Passivierungseffekte besser sichtbar zu machen, wurden die Kennlinien in anodischer und kathodischer Richtung aufgenommen, was zu sogenannten zyklischen Voltammogrammen führt. Dazu wird direkt nach der Aufzeichnung der Stromdichte bei positivem Spannungsvorschub der gleiche Potentialbereich in umgekehrter, kathodischer Richtung abgefahren.

Zum Teil zeigt sich eine sehr empfindliche Korrelation zwischen Veränderungen der Versuchsparameter und den zu beobachtenden Ergebnissen. Alle durchgeführten Experimente weisen eine gute Reproduzierbarkeit und Stabilität auf, solange die Parameter exakt eingestellt und konstant gehalten werden.

In diesem Kapitel werden zyklische Voltammogramme zur Oxidation von n-dotiertem Silizium gezeigt, bei denen die Geschwindigkeit des Spannungsvorschubes variiert wurde. Für alle drei untersuchten Kristallorientierungen, (111), (100) und (113), wurde außerdem die Intensität der Beleuchtung variiert. Die (111)- und (100)-orientierten Proben besaßen eine mittlere Dotierung von 8 bzw. $20 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, wogegen die (113)-orientierte Probe mit 10^{18} cm^{-3} als stark dotiert bezeichnet wird.

Im zweiten Teil des Kapitels wird der Einfluss der Ätzrate betrachtet, wozu die gleiche Serie der Voltammogramme bei einem verringerten pH-Wert des Elektrolyten (3,4 statt 4,2) aufgenommen wurde.

3.1 Zyklische Voltammogramme verschiedener Geschwindigkeit und Beleuchtungsintensität

Für die Untersuchungen dieses Abschnittes wurden die Proben in einer 0,1-molaren NH_4F -Lösung moderater Säure oxidiert ($\text{pH}=4,2$). Der variable Parameter dieser Messreihe ist die Vorschubgeschwindigkeit, die die Potentialveränderung pro Zeiteinheit angibt. Sie beträgt 4 bis 500 mV/s in anodischer und kathodischer Richtung.

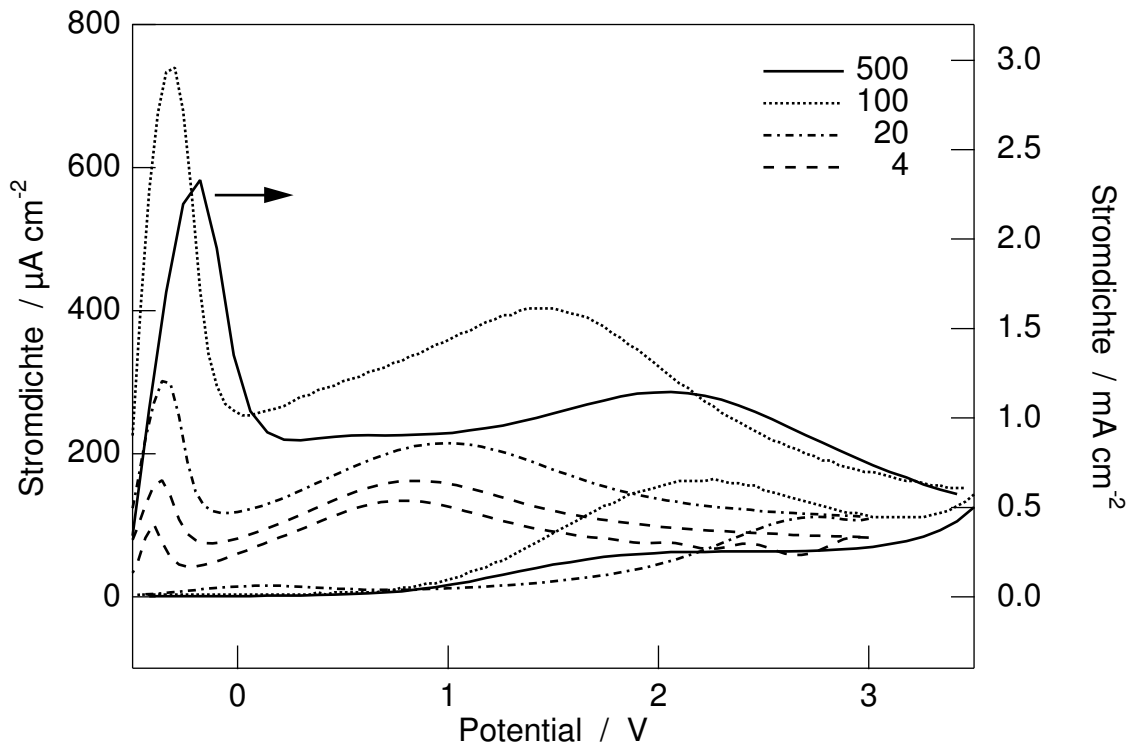


Abbildung 3.1: Strom-Spannungs-Kennlinien von n-Si(111) verschiedener Vorschubgeschwindigkeit (wie angegeben, in mV/s) bei maximaler Beleuchtungsintensität von 1000 W/m^2 ; $\text{pH}=4,2$. Das zyklische Voltammogramm mit 500 mV/s bezieht sich auf die rechte Ordinate, die den vierfachen Wertebereich der linken abdeckt.

In Abbildung 3.1 sind die zyklische Voltammogramme für (111)-orientiertes Silizium bei der maximalen Beleuchtungsintensität zu sehen. Die Zyklen wurden immer zuerst in anodischer Richtung aufgenommen, beginnend bei -1 V bzw. -0,5 V bis

zum Umkehrpunkt bei 3 V bzw. +3,5 V. In dieser Richtung bilden sich die typischen Strommaxima aus, deren erstes schmales zwischen -0,5 und 0 V auftritt, gefolgt von einem breiteren zweiten bei 1 bis 1,5 V. Nach dem zweiten Maximum sinkt die Stromdichte auf einen Wert ab, der etwa halb so groß wie das zweite Maximum ist. Der Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit auf die Stromdichten ist sehr deutlich: Für 500 mV/s ist ein mehr als 14-fach so großes erstes Strommaximum gemessen worden wie für 4 mV/s ($2,33 \text{ mA/cm}^2$ gegenüber $163 \mu\text{A/cm}^2$). Mit abnehmender Vorschubgeschwindigkeit verringert sich das Verhältnis der Stromdichte des ersten Maximums zu der des zweiten von 2 auf 1. Mit Variation der Vorschubgeschwindigkeit verschiebt sich die Position des ersten Maximums (wie auch der gesamten Kurven): von -0,2 V (500 mV/s) über -0,3 V (100 mV/s) zu -0,35 V (20 und 4 mV/s). Die in kathodischer Richtung sich anschließenden Teilkurven sind schon vom Verlauf her sehr stark von der Vorschubgeschwindigkeit abhängig. Nur für 4 mV/s bilden sich beide Maxima heraus und die Hysterese wird deutlich kleiner. Hierbei zeigen sich Oszillationen nach dem Umkehrpunkt. Bei größeren Geschwindigkeiten ist meist nur ein schwach ausgeprägtes, einzelnes Maximum zu erkennen.

Das leicht kantige Aussehen der Kurve maximaler Vorschubgeschwindigkeit rührt von der geringen Dichte der Messpunkte her. Diese war durch die Auslesegeschwindigkeit des Potentiostaten für die 500 mV/s-Kurven auf zehn Punkte pro Volt beschränkt. Die zyklischen Voltammogramme geringerer Vorschub-Geschwindigkeit konnten mit größerer Datendichte gemessen werden (zumeist auf 25 Punkte/V eingestellt).

Messungen mit 250 W/m^2 Beleuchtungsintensität zeigen eine nahezu gleiche Kurvenschar wie die in Abbildung 3.1 gezeigte für 1000 W/m^2 . Die mit 50 W/m^2 aufgenommene Kennlinien sind in Abbildung 3.2 dargestellt.

Bei dieser Beleuchtungsintensität ergeben sich für die drei kleineren Vorschubgeschwindigkeiten sehr ähnliche Voltammogramme wie die in Abbildung 3.1: Erst bei der geringsten Vorschubgeschwindigkeit von 4 mV/s verringert sich die Hysterese deutlich, da beide Teilkennlinien einen ähnlichen Verlauf zeigen. Auch erreicht das zweite Maximum wieder den Wert des ersten und nach dem Umkehrpunkt sind stark gedämpfte Oszillationen zu erkennen. Allerdings bildet sich in kathodischer Richtung das erste Strommaximum der anodischen Richtung nicht heraus. Deutlich verschieden zu den anderen Beleuchtungsintensitäten ist dagegen die Kennlinie in anodischer Richtung bei 500 mV/s Vorschubgeschwindigkeit: Das erste Maximum erreicht nur noch knapp 2 mA/cm^2 und erscheint stark abgerundet. Der restliche

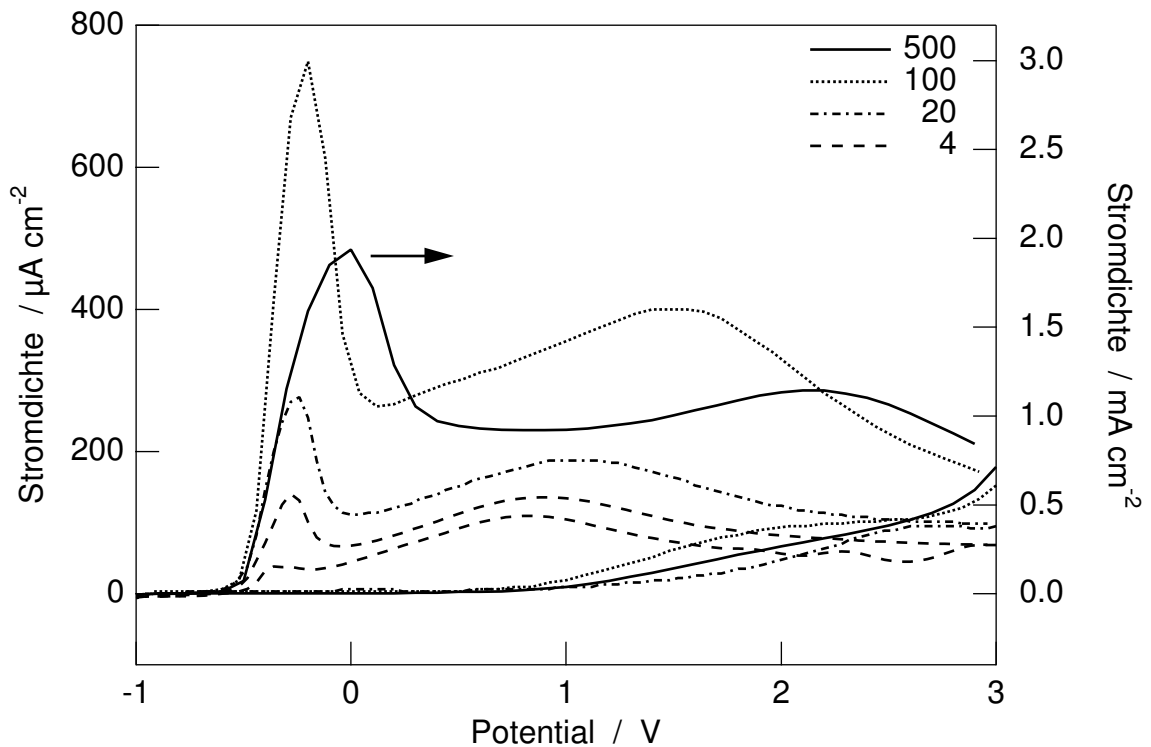


Abbildung 3.2: Strom-Spannungs-Kennlinien von n-Si(111) verschiedener Vorschubgeschwindigkeit (in mV/s angegeben) und minimaler Beleuchtungsintensität von 50 W/m^2 ; pH=4,2.

Teil des Zyklus ist unverändert. Die geringere Rate photogenerierter Ladungsträger begrenzt offensichtlich die Oxidationsreaktion, so dass sich bei dieser großen Vorschubgeschwindigkeit im ersten Maximum nicht genügend Löcher nahe der Silizium-Grenzschicht befinden und die Stromdichte nicht so groß werden kann, wie für die höheren Beleuchtungsintensitäten.

Proben der Orientierung (113) ergeben ganz ähnliche Ergebnisse, wobei die Stromdichten aller ihrer Kennlinien etwa 10% größer sind. Dies muss an der unterschiedlichen Kristallorientierung liegen, da der Grad der n-Dotierung unter Beleuchtung keinen Einfluss auf die Kennlinie hat (vgl. Abb. 4.2). Auch hier unterscheiden sich die Kurven für die verschiedenen Beleuchtungsintensitäten nicht, abgesehen von der mit 500 mV/s aufgenommenen bei 50 W/m^2 . Bei dieser ist das erste Maximum ebenfalls flacher und breiter als bei stärkerer Beleuchtung.

Für (100)-orientiertes Silizium verändern sich die aufgenommenen Kennlinien nur minimal bei Variation der Beleuchtungsintensität. In Abbildung 3.3 sind die Voltammogramme unterschiedlicher Vorschubgeschwindigkeit für die kleinste benutzte

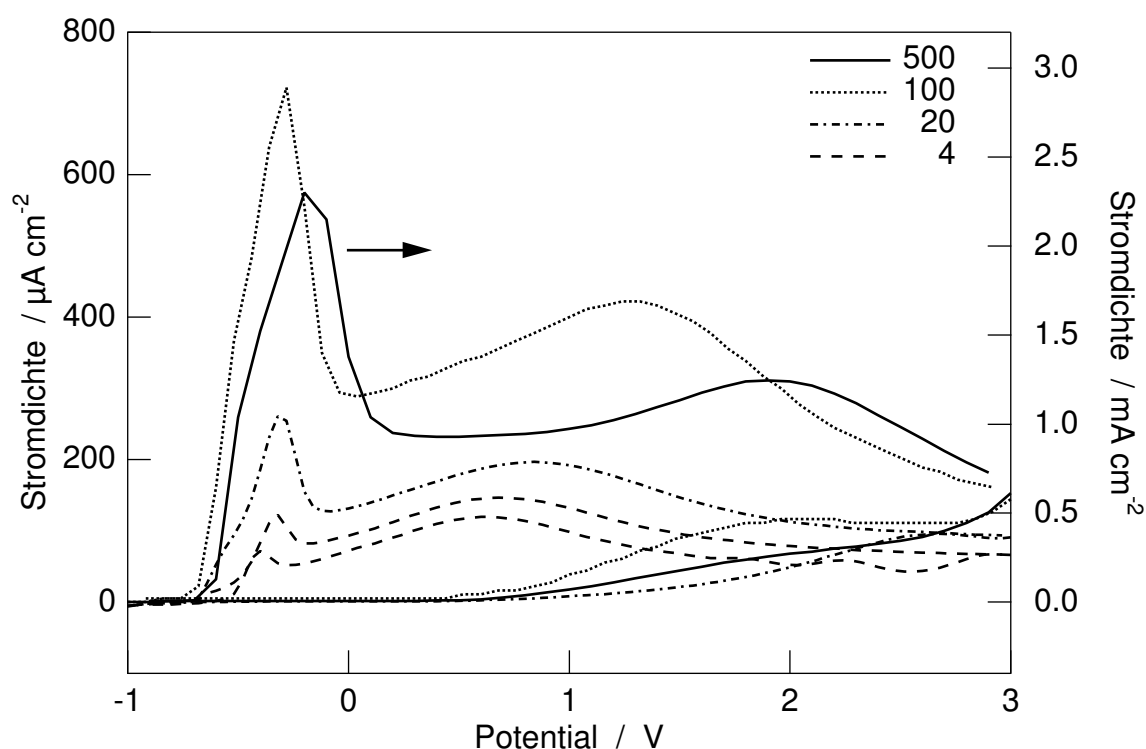


Abbildung 3.3: Strom-Spannungs-Kennlinien von n-Si(100) verschiedener Vorschubgeschwindigkeit (wie angegeben in mV/s) und minimaler Beleuchtungsintensität von 50 W/m^2 ; pH=4,2.

Beleuchtungsintensität aufgetragen. Es gilt wie bei den größeren Intensitäten, dass die Hysterese erst bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 4 mV/s verschwindet und dabei das zweite Maximum das erste sogar übertrifft. Eine Abrundung des ersten Maximums in anodischer Vorschubrichtung bei 500 mV/s ist für diese Orientierung nicht zu beobachten. Die Stromdichten entsprechen denen der (111)-orientierten Probe (bei 1000 und 250 W/m^2) mit etwa $2,5 \text{ mA/cm}^2$ für das erste Maximum im aufsteigenden Ast bei 500 mV/s , knapp $800 \mu\text{A/cm}^2$ bei 100 mV/s , knapp $300 \mu\text{A/cm}^2$ bei 20 mV/s und $150 \mu\text{A/cm}^2$ bei 4 mV/s .

Eine genauere Betrachtung einzelner Aspekte der Kennlinien ist in Abschnitt 3.3 zu finden. Es bleibt festzuhalten, dass die durchgeführte Variation der Beleuchtungsintensität bei (111)- und (113)-Orientierung für die größte Vorschubgeschwindigkeit eine Abflachung des ersten Strommaximums zeigt. Die (113)-Orientierung weist durchweg größere Stromdichten als die beiden anderen Orientierungen auf. Allen Kennlinien gemeinsam ist die steigende Ausbildung von Hysteresen bei zunehmender Vorschubgeschwindigkeit.

3.2 Verhalten bei größerer Ätzrate

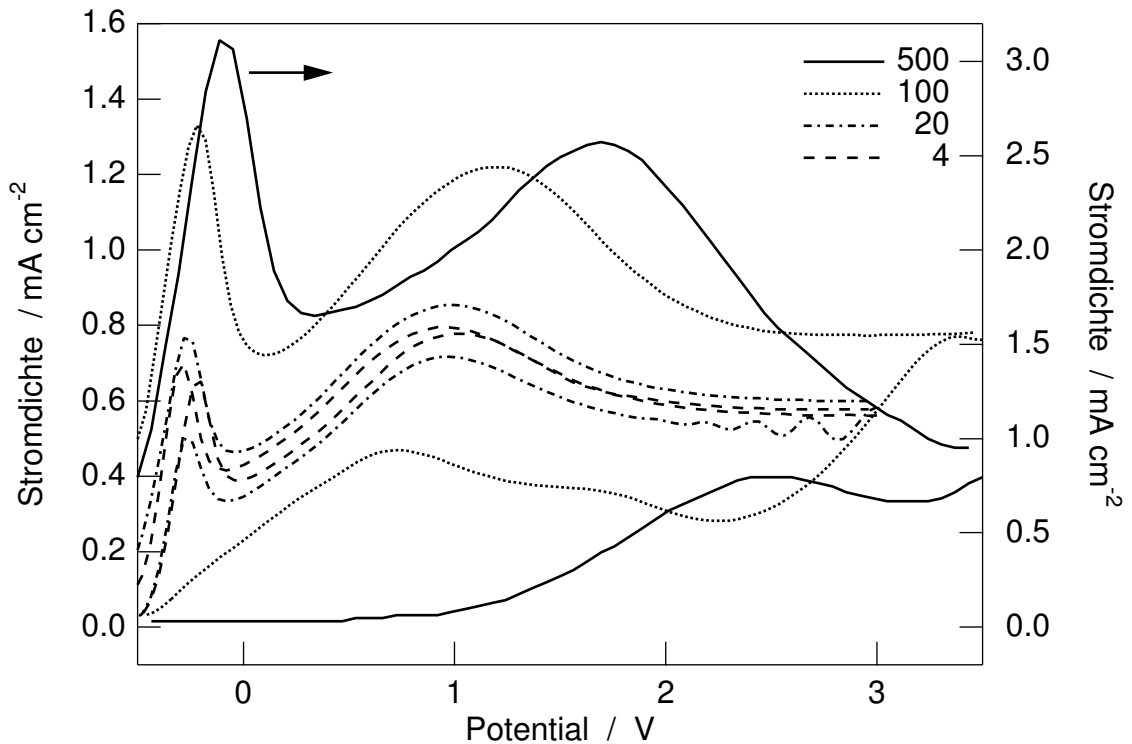


Abbildung 3.4: Zyklische Voltammogramme bei pH=3,4: n-Si(111), $\Phi_{h\nu}=1000 \text{ W/m}^2$, Vorschubgeschwindigkeit wie angegeben in mV/s.

Als zusätzlicher Versuchsparameter wurde der pH-Wert des Elektrolyten verändert, um die Auswirkung der Ätzrate studieren zu können. Durch erhöhte Zugabe von Schwefelsäure zur 0,1-molaren Ammoniumfluorid-Lösung wurde der pH-Wert auf 3,4 eingestellt, ohne den Fluor-Gehalt des Elektrolyten zu beeinflussen. Allerdings verändert sich das Konzentrationsverhältnis der verschiedenen Fluor-Ionen (HF , F^- und HF_2^-), wie aus Abb. 3.9 abzulesen ist, und damit die Geschwindigkeit von Reaktionen mit Beteiligung dieser Ionen.

In Abbildung 3.4 sind die Voltammogramme der (111)-orientierten Probe bei der größten Beleuchtungsintensität zu sehen. Wie bei den Messungen mit pH=4,2 verringert sich die Stromdichte mit abnehmender Vorschubgeschwindigkeit, die Hysteren verkleinern sich. Das erste Maximum der „schnellsten“ Kennlinie ist ins Anodische verschoben und beim Umkehrpunkt des 20 mV/s-Zyklus werden Oszillationen ausgelöst. Deutlich verschieden sind jedoch die absoluten Stromdichten: Sie erreichen im ersten Maximum 3 mA/cm^2 bei 500 mV/s, bis $700 \mu\text{A/cm}^2$ bei 4 mV/s und liegen damit teilweise um ein Mehrfaches über denen für pH=4,2. Die Hysterese ist schon

bei 20 mV/s sehr gering und entsprechend übersteigt das zweite Maximum das erste bereits bei dieser Vorschubgeschwindigkeit.

Auch die Position des ersten Maximums ist verschieden für pH=3,4 im Vergleich zu pH=4,2. So verschiebt es sich von -0,1 V (500 mV/s) über -0,2 V (100 mV/s) zu -0,3 V (20 und 4 mV/s) — liegt also etwa 0,1 V weiter im Anodischen als für den Elektrolyten geringerer Säure.

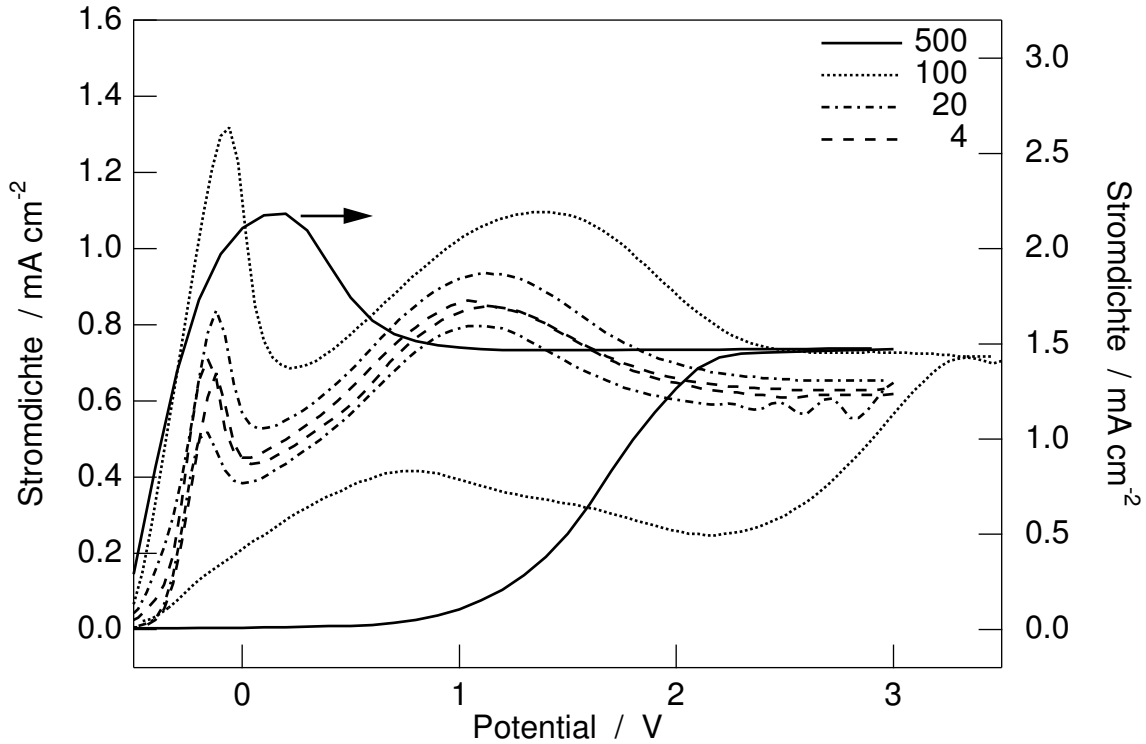


Abbildung 3.5: Zyklische Voltammogramme bei pH=3,4: n-Si(111), $\Phi_{h\nu}=50 \text{ W/m}^2$, Vorschubgeschwindigkeit wie angegeben in mV/s.

Für diesen Satz von Kennlinien ergibt sich bei der verringerten Beleuchtungsintensität von 50 W/m^2 Folgendes (s. Abb. 3.5): Für die Kennlinie größter Vorschubgeschwindigkeit ist eine deutliche Veränderung der Gestalt auszumachen. Das erste Maximum ist stark abgerundet und verbreitert und die Stromdichte fällt danach auf einen konstanten Wert ohne ein zweites Maximum ausbilden zu können. Bei den zyklischen Voltammogrammen kleinerer Vorschubgeschwindigkeit treten nur geringe Veränderungen auf. So ist wiederum der Zusammenhang zwischen Ausbildung der Hysterese und Intensitätsverhältnis zwischen erstem und zweitem Maximum zu sehen. Auch hier werden durch die Richtungsumkehr des Spannungsvorschubes von 20 mV/s Oszillationen ausgelöst.

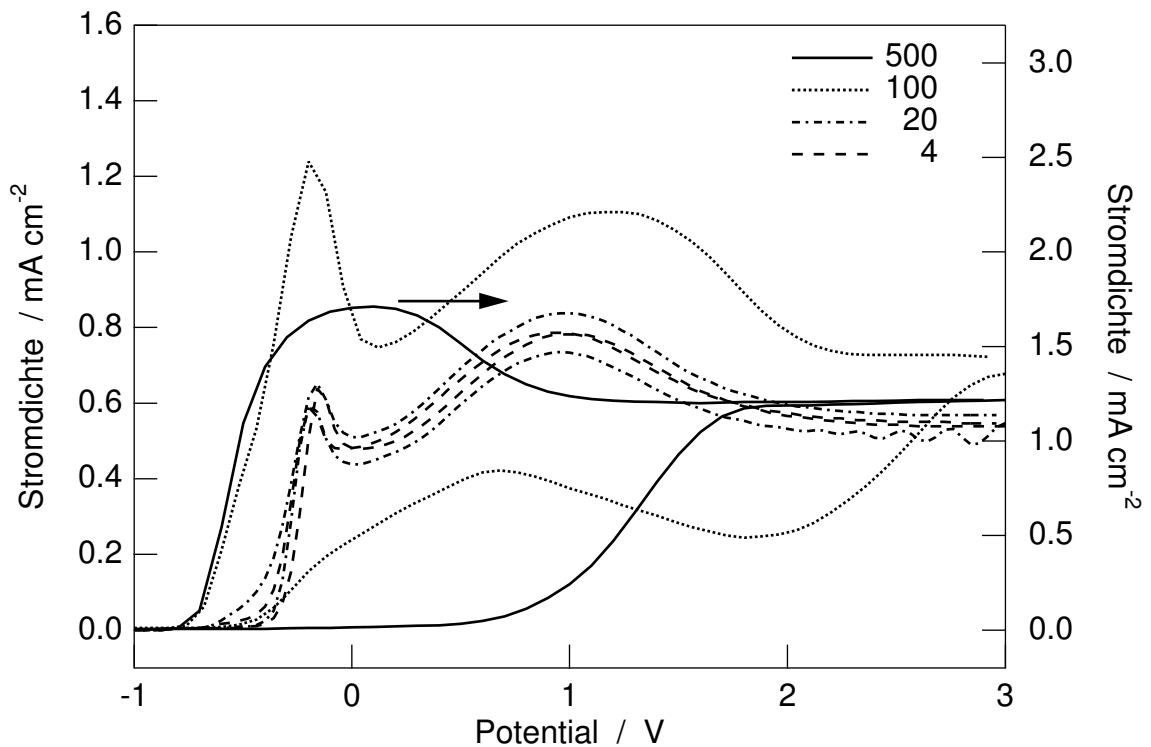


Abbildung 3.6: Zyklische Voltammogramme in pH=3,4: n-Si(100), $\Phi_{h\nu}=50 \text{ W/m}^2$, Vorschubgeschwindigkeit wie angegeben in mV/s.

Die Messungen im Elektrolyten mit pH=3,4 ergeben für die anderen Kristall-Orientierungen ganz ähnliche Kennlinien. Deshalb sei hier nur die Serie für (100)-Silizium bei geringer Beleuchtungsintensität abgebildet (Abb. 3.6), deren Unterschied am deutlichsten ist. Die Kennlinie größter Aufnahmegeschwindigkeit zeigt ein noch breiteres und flacheres erstes Maximum als bei pH=4,2. Das sich anschließende Plateau erreicht bei dieser Kristallorientierung nur $1,2 \text{ mA/cm}^2$ gegenüber $1,5 \text{ mA/cm}^2$ für (111)- und (113)-Orientierung. Die Hysterese verkleinert sich schon für einen Vorschub von 20 mV/s ähnlich stark wie sonst erst für 4 mV/s üblich.

3.3 Diskussion

Die Gestalt der Voltammogramme ist stark abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit der angelegten Spannung. Dies zeigt an, dass die Ausbildung des chemischen Gleichgewichtszustandes langsam ist im Vergleich zur Potentialveränderung. Außerhalb des Gleichgewichtszustandes können die Reaktionen an der Silizium-Elektrolyt-Grenzfläche nur eingeschränkt ablaufen, da die Reaktionspartner nicht in ausrei-

chender Menge zur Verfügung stehen oder auch die Reaktionsprodukte nicht schnell genug abgeführt werden und so weitere Reaktionen behindern. Als Folge davon wird eine verzerrte Kennlinie aufgezeichnet, bezogen auf die Gleichgewichtspotentiale der beteiligten Reaktionen. Dies wird als Diffusionslimitierung bezeichnet.

Ist die Vorschubgeschwindigkeit groß, so kann in anodischer Richtung das Oxidwachstum nicht mit der Potentialveränderung Schritt halten — es ist zu dünn. Dadurch ist die passivierende, also die Oxidation und damit die Stromdichte beschränkende Wirkung der Oxidschicht bezogen auf den Gleichgewichtszustand zu gering. Es können größere Stromdichten beobachtet werden, als sie im stationären Zustand auftreten würden.

In kathodischer Richtung führt dies zu Stromdichten, die kleiner sind, als es der Gleichgewichtszustand erlauben würde. Die Auflösung der Oxidschicht kann nicht mit der Potentialveränderung Schritt halten, so dass die Passivierung größer ist, als es dem Potential im stationären Zustand entspricht. Deshalb liegen die kathodischen Teile der zyklischen Voltammogramme in allen Fällen unter den anodischen.

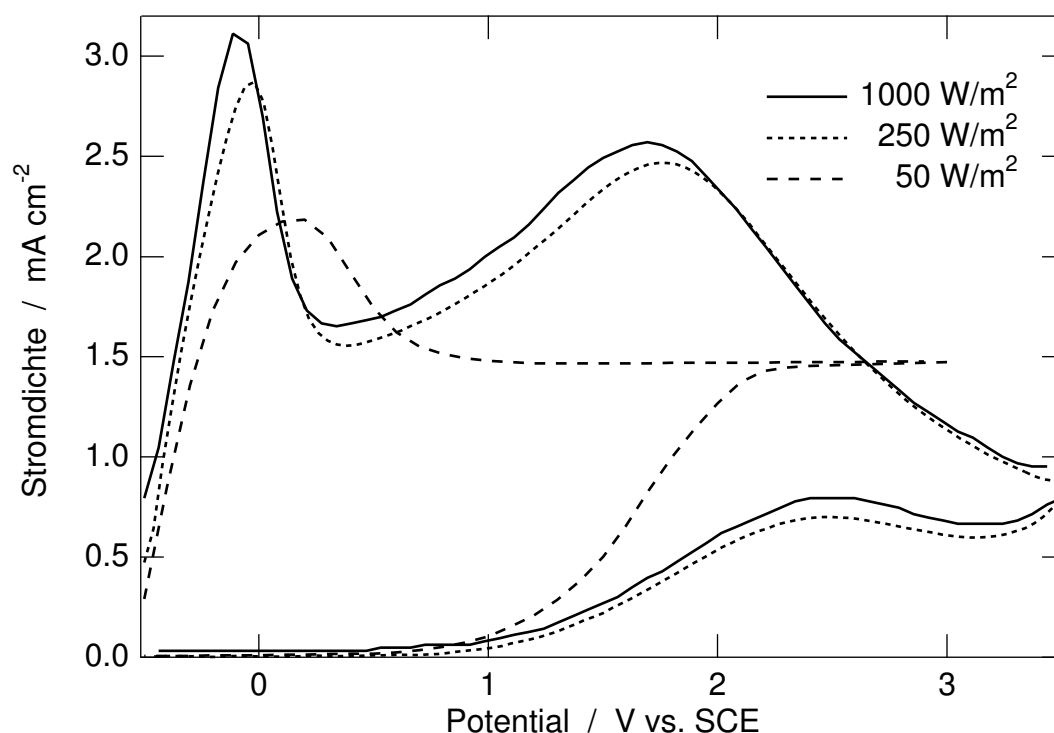


Abbildung 3.7: Vergleich der zyklischen Voltammogramme von n-Si(111) in pH=3,4 mit maximaler Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s.

Auch das Angebot an photogenerierten Ladungsträgern hat Einfluss auf den Gleich-

gewichtszustand der elektrochemischen Reaktionen, da dieses die Oxidationsrate bestimmt. Beispielfhaft sind in Abbildung 3.7 drei zyklische Voltammogramme bei verschiedener Bestrahlungsintensität unter ansonsten gleichen Bedingungen dargestellt. Während sich die Kurven bei 1000 W/m^2 von denen bei 250 W/m^2 kaum unterscheiden, zeigen die bei 50 W/m^2 aufgenommenen eine deutliche Abweichung: das zweite Maximum in anodischer Richtung bildet sich nicht mehr heraus, stattdessen bleibt die Stromdichte nach Abklingen des ersten Maximum auf einem festen Wert.

Werden die Ladungsmengen verglichen, die bei der Aufnahme der Kennlinien fließen, so ergeben sich die größten Werte für die kleinste Vorschubgeschwindigkeit. Dies gilt für alle Orientierungen, Beleuchtungsintensitäten und beide untersuchten pH-Werte. Die großen Stromdichten bei den hohen Vorschubgeschwindigkeiten zeigen zwar eine schnelle Reaktion an, die meisten Oxidationen von Silizium-Atomen insgesamt finden dagegen nahe dem Reaktionsgleichgewicht statt. Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten wird die Probenoberfläche einem großen Oxidationsdruck ausgesetzt, da viele Reaktionspartner in energetisch günstiger Position bereit stehen bei gleichzeitig unvollständiger Passivierung. Erst bei 500 mV/s Vorschub ist mit der Abrundung des ersten Strommaximums ein Limit zu erkennen, das auf einen zu schnellen Verbrauch der Reaktionsprodukte im Vergleich zu ihrer Nachdiffusion im Elektrolyten hindeutet. Bei den niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten kann durch die passivierende Wirkung der sich bildenden Oxidschicht die Reaktion nur mit geringerer Rate stattfinden.

Im Gegensatz zu den beschriebenen diffusionslimitierten Fällen, tritt für geringe Beleuchtungsintensität bei 500 mV/s Vorschub eine andere Limitierung auf: die Stromdichte kann nicht die Werte erreichen, die der Passivierung und der Nachdiffusion der Reaktionsprodukte entspricht, da die photogenerierten Löcher nicht ausreichen. Es handelt sich um eine ladungsträgerlimitierte Situation.

Um erkennen zu können, wie sehr die Geschwindigkeit des Spannungsvorschubes die Kennlinien verändert, wurden die beiden Äste der zyklischen Voltammogramme ins Verhältnis zueinander gesetzt. Der Grad ihrer Überdeckung zeigt an, wie nahe die aufgenommenen Kennlinien den Gleichgewichtszuständen bei den jeweiligen Potentialen kommen. Erst wenn diese Übereinstimmung gegeben ist, erhält man aussagekräftige Kennlinien über die zu erwartenden Ströme im potentiostatischen Fall.

Zum Vergleich des Überdeckungsgrades wird die geflossene Ladungsmenge für den auf- und den absteigenden Teil der Voltammogramme bestimmt. Das Verhältnis zwischen diesen beiden Größen dient als Maß für die Hysterese. In den folgenden beiden Tabellen sind diese Verhältnisse für die beiden untersuchten pH-Werte angegeben — jeweils die bei sinkendem Potential umgesetzte Ladungsmenge in Prozent derer bei ansteigendem Potential. Um den Einfluss von Oszillationen auszuschließen, die in den absteigenden Ästen die Grafen überlagern, wurde nur der Bereich von -0,5 V bis +1,5 V betrachtet.

Für einen pH-Wert von 4,2 wurden folgende Werte der Überdeckung ermittelt:

	(111)			(100)			(113)		
dU/dt mV/s	$\Phi_{h\nu}$ in W/m ²								
	1000	250	50	1000	250	50	1000	250	50
500	4,0%	2,3%	2,2%	3,5%	3,2%	3,2%	2,0%	1,7%	1,6%
100	5,1%	3,6%	3,3%	5,6%	5,1%	5,3%	3,1%	3,0%	2,8%
20	6,5%	6,9%	4,3%	8,9%	5,8%	3,0%	39,7%	40,0%	41,1%
4	75,0%	73,0%	68,7%	79,8%	79,0%	75,0%	86,7%	86,0%	85,8%

In der entsprechenden Tabelle für pH=3,4 ist die Verringerung der Hysterese schon für 20 mV/s zu erkennen:

	(111)			(100)			(113)		
dU/dt mV/s	$\Phi_{h\nu}$ in W/m ²								
	1000	250	50	1000	250	50	1000	250	50
500	3,4%	2,2%	4,2%	2,7%	5,7%	12,0%	3,3%	1,4%	2,8%
100	32,4%	32,8%	33,0%	29,6%	29,8%	30,8%	32,7%	33,3%	34,2%
20	77,7%	75,7%	77,5%	82,4%	79,4%	85,2%	80,4%	79,9%	77,2%
4	93,2%	92,5%	92,9%	97,9%	93,5%	96,6%	94,9%	94,7%	96,7%

Typisch für alle Kennlinien ist eine immer stärker ausgeprägte Hysterese bei wachsender Vorschubgeschwindigkeit. Nur bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 4 mV/s kommen die beiden Teilkennlinien nahezu zur Deckung. In dieser Zusammenstellung zeigen sich weitere auffallende Details: So sind die Werte für die (113)-Orientierung bei pH=4,2 beachtenswert. Während für die beiden schnellsten Vorschubgeschwindigkeiten die Hysterese größer als die der beiden anderen Orientierungen sind, verringern sie sich bei 20 mV/s deutlich und erreichen mit Werten um 40% ein Vielfaches der Überdeckung der anderen Orientierungen. Für 4 mV/s liegen die Werte noch mehr als 10% über den anderen.

Allgemein ist festzustellen, dass große Hysterese bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten auftreten, und zwar um so eher, je geringer die Ätzgeschwindigkeit des

Elektrolyten ist. Diese ist korreliert mit der Molarität und dem pH-Wert der Lösung [lew00]. Für pH=3,4 ist die Oxidauflösung (Depassivierung) schon bei 20 mV/s mit der Oxidbildung (Passivierung) vergleichbar, wogegen dies bei pH=4,2 erst bei 4 mV/s der Fall ist. Eine Abhängigkeit der Orientierung ist nicht zu sehen, obwohl das Ätzen ein anisotroper Vorgang ist *und* die (113)-orientierte Probe eine größere Stromdichte gezeigt hatte.

Den größten Wert der Überdeckung von Hin- und Rückrichtung erreicht mit 97,9% (100)-orientiertes Silizium bei 4 mV/s. Die ungewöhnlich hohe Überdeckung von 12% bei 500 mV/s und 50 W/m² für diese Probe lässt sich mit der ladungsträgerlimitierten Verringerung des Strommaximums des anodischen Teiles erklären.

Vergleicht man die absoluten Ladungsmengen, die während der Aufzeichnung der einzelnen Kennlinien fließen, so zeigt sich, dass die meiste Ladung bei der größten Vorschubgeschwindigkeit in anodischer Richtung fließt. Als Beispiel sind in der folgenden Tabelle die Kennlinien mit der größten Ladungsmenge dargestellt:

	Vorschub	anodisch	kathodisch
Si(113), pH=3,4, 1000 W/m ²	500 mV/s	4,34 mC/cm ²	0,145 mC/cm ²
	100 mV/s	2,09 mC/cm ²	0,683 mC/cm ²
	20 mV/s	1,48 mC/cm ²	1,19 mC/cm ²
	4 mV/s	1,37 mC/cm ²	1,30 mC/cm ²

Für alle Kennlinien gilt, dass die Ladungsmengen in anodischer Richtung mit der Vorschubgeschwindigkeit zunehmen, wogegen sie in kathodischer Richtung mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit abnehmen. Die Werte für 4 mV/s sind also immer die kleinsten bzw. größten. Dies verdeutlicht das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes bei dieser langsamen Potentialveränderung. Dagegen besitzt bei schnelleren Messungen die Grenzfläche in anodischer Richtung ein zu dünnes, zu durchlässiges Oxid und in kathodischer Richtung ein zu dickes, passivierendes.

Zur weiteren Auswertung wurden Einzelinformationen aus den Messreihen zusammengestellt: In der Abbildung 3.8 sind die Potentiale und Stromdichten der **ersten Maxima** aufgetragen. Diese Werte wurden aus den zyklischen Voltammogrammen der Vorschubgeschwindigkeit 4 mV pro Sekunde ausgelesen. Die ausgewerteten Kurven besitzen eine Auflösung von mindestens 0,04 V pro Messpunkt (entsprechend 25 Werten pro Volt Vorschub).

Der deutlichste Unterschied wird durch den pH-Wert des Elektrolyten verursacht. So liegen die Maxima für einen pH-Wert von 3,4 etwa 100 mV weiter im Anodi-

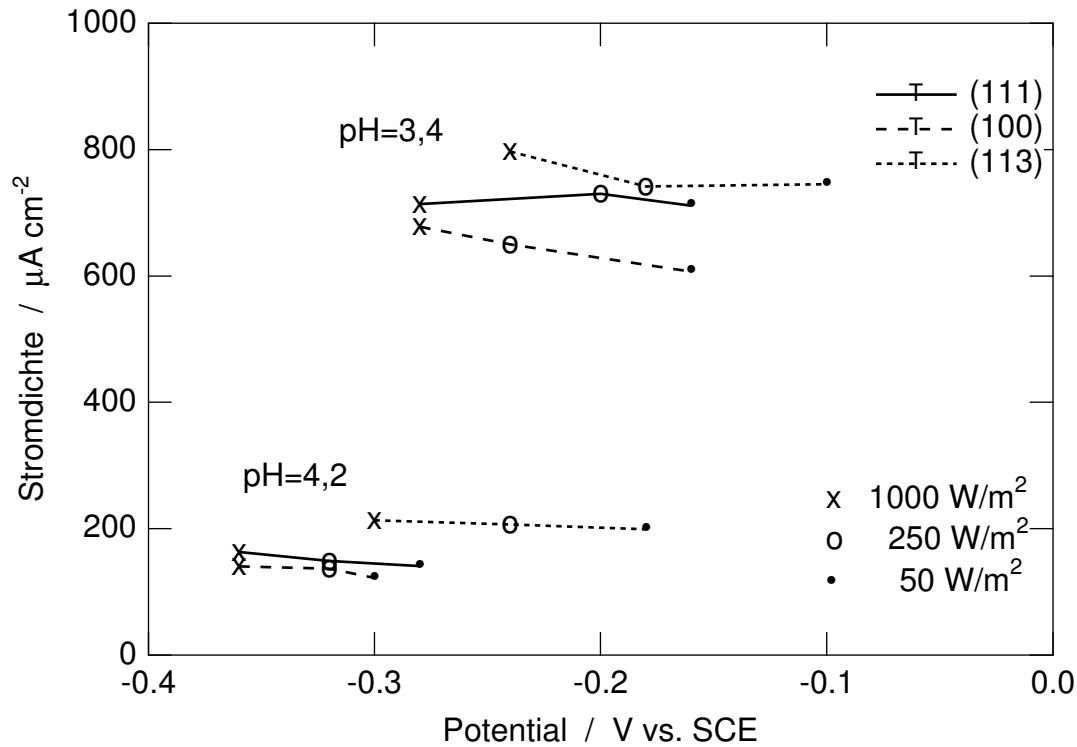


Abbildung 3.8: Vergleich der ersten Maxima der Kennlinien bei 4 mVs unter Variation von pH-Wert, Orientierung und Beleuchtungsintensität (wie angegeben) .

schen als die für pH=4,2. Die Stromdichten sind für die saurere Lösung mit 600 bis 800 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ signifikant größer als die etwa 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ für pH=4,2.

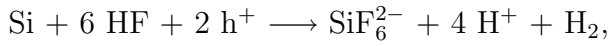
Die Verschiebung des Potentials in Abhängigkeit des pH-Wertes lässt sich über die **Nernst-Gleichung** bestimmen. Diese beschreibt den Einfluss von Temperatur und Konzentration der Reaktionspartner auf die elektromotorische Kraft ΔE , auch Reduktionspotential genannt. Es gilt [mor96]:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad , \quad (3.1)$$

mit der idealen Gaskonstanten $R = 8,31451 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$, der Avogadro-Konstanten $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, der Faraday-Konstanten $F = 96485 \text{ C/mol}$ und dem Reaktionsquotienten Q . Der Reaktionsquotient enthält die Konzentrationen a der Edukte und Produkte (in Mol pro Liter) mit der Potenz ihrer Menge analog dem Massenwirkungsgesetz und lautet für die allgemeine Reaktion $vV + wW \longrightarrow yY + zZ$:

$$Q = \frac{a^y(Y) \cdot a^z(Z)}{a^v(V) \cdot a^w(W)} \quad .$$

Ausgehend von der Bruttoreaktion der Silizium-Auflösung im divalenten Bereich:



ergibt sich für den Reaktionsquotienten:

$$Q = \frac{1}{[\text{HF}]^6} \quad ,$$

da die Konzentration für Feststoffe und frei werdende Produkte, die unbegrenzt in Lösung gehen können, mit eins angesetzt wird. Auch die Konzentration der Löcher wird in dieser Abschätzung mit eins angenommen, was für Q den Maximalwert bei ausreichender Intensität der Beleuchtung ergibt. Die Konzentrationen der HF-Moleküle bestimmen sich aus den folgenden allgemeinen Gleichgewichtsreaktionen in Abhängigkeit des pH-Wertes der Lösung [lew98]:

$$k_1 [\text{HF}] = [\text{H}^+][\text{F}^-] \quad k_1 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} \quad ,$$

$$k_2 [\text{HF}_2^-] = [\text{HF}][\text{F}^-] \quad k_2 = 0,104 \text{ Mol/l} \quad .$$

Da die Gesamtkonzentration an Fluor konstant 0,1 Mol pro Liter beträgt, muss gelten:

$$[\text{F}_{ges}] = [\text{HF}] + [\text{F}^-] + 2[\text{HF}_2^-] = \text{konst.} = 0,1 \text{ M} \quad .$$

Durch Einsetzen der Dissoziationsgleichungen in obige Summe ergibt sich eine quadratische Gleichung, mit der sich die pH-Abhängigkeit der Konzentrationen der verschiedenen Fluor-Ionen berechnen lässt:

$$[\text{HF}]^2 + \left(\frac{k_2}{2} + \frac{k_2}{2k_1} [\text{H}^+] \right) [\text{HF}] - \frac{k_2}{2k_1} [\text{F}_{ges}] [\text{H}^+] = 0 \quad . \quad (3.2)$$

Damit ergeben sich die Konzentrationen, die in Abbildung 3.9 dargestellt sind. Für die pH-Werte der beiden Versuchsreihen betragen die Konzentrationen der verschiedenen Fluor-Spezies:

in Mol/l	F^-	HF	HF_2^-
pH = 3,4	0,060	0,018	0,011
pH = 4,2	0,088	0,0042	0,0036

Somit erhält man $\Delta E = \Delta E^0 - 0,284 \text{ V}$ für pH=3,4, bzw. $\Delta E = \Delta E^0 - 0,386 \text{ V}$ für pH=4,2, also eine Differenz von 0,102 V. Dieser Wert gilt für die divalente Reaktion. Für den tetravalenten Prozess halbiert er sich, da in Gleichung (3.1) $n = 4$ statt $n = 2$ gesetzt wird.

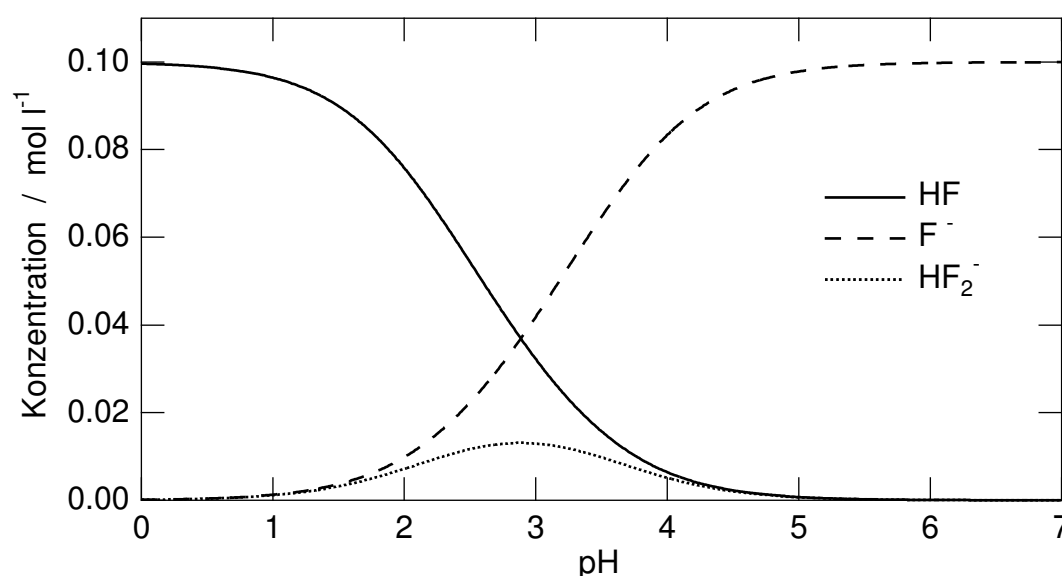


Abbildung 3.9: Konzentration der verschiedenen Fluor-Ionen in einer 0,1-molaren NH_4F -Lösung in Abhängigkeit des pH-Wertes.

Diese Potentialdifferenz von 0,1 V stimmt mit den experimentellen Ergebnissen im Wesentlichen überein: Die in Abbildung 3.8 aufgetragenen Positionen des ersten Strommaximums verschieben sich durch die pH-Wert-Änderung um 60 bis 140 mV. Im Mittel sind es 107 mV für (111)-Si, 100 mV für (100)-Si und nur 67 mV für (113)-Si.

Die Auswirkung unterschiedlicher Beleuchtungsintensität ist für alle Proben und beide Lösungen die gleiche. Je größer das Angebot an Photonen, desto weiter im Kathodischen liegt das erste Maximum. Die Stromdichte bleibt im Wesentlichen unbeeinflusst. Erst bei Photonenflussdichten von weniger als 50 W/m^2 ist eine Verringerung des Stromes auf Grund eines zu geringen Ladungsträgerangebotes zu erwarten [lew00].

Der Einfluss der verschiedenen Orientierungen auf die Kennlinien ist recht gering, wie auch schon für die Oszillationen zu sehen war. Allerdings fallen die Werte für (113)-orientiertes Silizium bei $\text{pH}=4,2$ aus dem Rahmen. Dies galt schon für die vergleichsweise kleinen Hysteresen.

In Abbildung 3.10 sind die Lage und Intensität der zweiten Maxima aufgetragen. Die Datenpunkte zeigen eine sehr ähnliche Abhängigkeit, wie die der ersten Maxima in Abb. 3.8, mit folgenden Unterschieden: So ist die Verschiebung in anodische Richtung für die zweiten Maxima der saureren Elektrolyten gegenüber $\text{pH}=4,2$ größer.

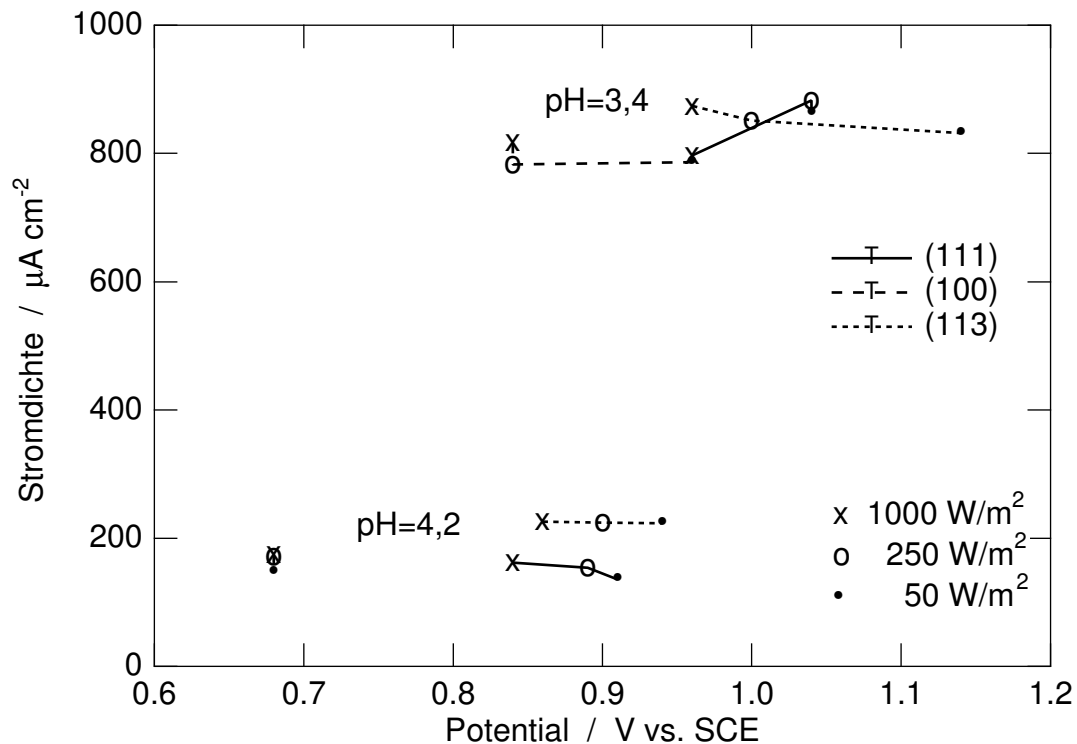


Abbildung 3.10: Vergleich der zweiten Maxima der Kennlinien verschiedener Parameter.

Die Stromdichten bei pH=3,4 sind ebenfalls größer. Je intensiver die Einstrahlung, desto weiter im Anodischen ist das zweite Maximum zu finden, wobei sich die Stromdichte kaum verändert. Die Kristallorientierung spielt fast keine Rolle.

Anders als für die ersten Maxima fällt die Spannungsdifferenz für die pH-Wert-Änderung größer als der theoretische Wert von 100 mV aus: im Mittel 133 mV für (111)- und auch (113)-Si, sowie 200 mV für (100)-Si. Die Änderung mit der Variation der Einstrahlung ist uneinheitlich. So ergibt sich für die (100)-orientierte Probe fast keine Verschiebung mit Vergrößerung der Einstrahlung, während die (111)-orientierte Probe eine Erhöhung der Stromdichten beim Übergang von 50 zu 250 W/m^2 zeigt. Die Wertepaare für (100)-Si bei pH=4,2 sind alle gleich; ebenso die ersten beiden Punkte (50 und 250 W/m^2) dieser Orientierung bei pH=3,4.

Kapitel 4

Voltametrisches Verhalten hochdotierten Si(111)

4.1 Vergleich niedrig- und hochdotierter Proben

In Abbildung 4.1 sind Voltammogramme von n- und p-Silizium sowohl unter Beleuchtung als auch im Dunkeln zu sehen. Die Dotierkonzentration betrug $8 \cdot 10^{13}$ Donatoren bzw. $8 \cdot 10^{14}$ Akzeptoren pro Kubikzentimeter. Als Elektrolyt diente eine 0,1-molare NH_4F -Lösung mit $\text{pH}=4,0$.

Es werden die bekannten Unterschiede für Kennlinien von Silizium der beiden Dotierarten deutlich: Während bei p-leitendem Silizium die Kennlinien nahezu unabhängig vom Strahlungsangebot sind, ist für n-Si ein großer Einfluss zu erkennen. Im unbeleuchteten Fall zeigt n-Si ein sperrendes Verhalten: selbst bei einer anodischen Spannung von 6 V erreicht die Stromdichte nur $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Erst durch photogenerierte Ladungsträger ist ein ausgeprägter anodischer Stromfluss erkennbar, dessen Größe von der Beleuchtungsintensität abhängt, bis Sättigung auftritt (vgl. Abb. 1.2). Bei einer Beleuchtungsintensität von $5 \text{ W}/\text{m}^2$ bleibt der Strom auf $32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ beschränkt, unabhängig vom anodischen Potential. Der Strom ist durch das Strahlungsangebot limitiert. Es stehen nicht genügend photogenerierte Elektron-Loch-Paare zur Verfügung, um die elektrochemischen Prozesse in vollem Umfang ablaufen zu lassen. Dies bestätigt, dass für die elektrochemische Reaktion der Oxidation von n-dotiertem Silizium Photonen benötigt werden.

Mit $1000 \text{ W}/\text{m}^2$ beleuchtetes n-Silizium bildet eine gleichartige Kennlinie wie p-Si aus, die um 0,4 V ins Kathodische verschoben ist. Einem steilen Anstieg zum ersten

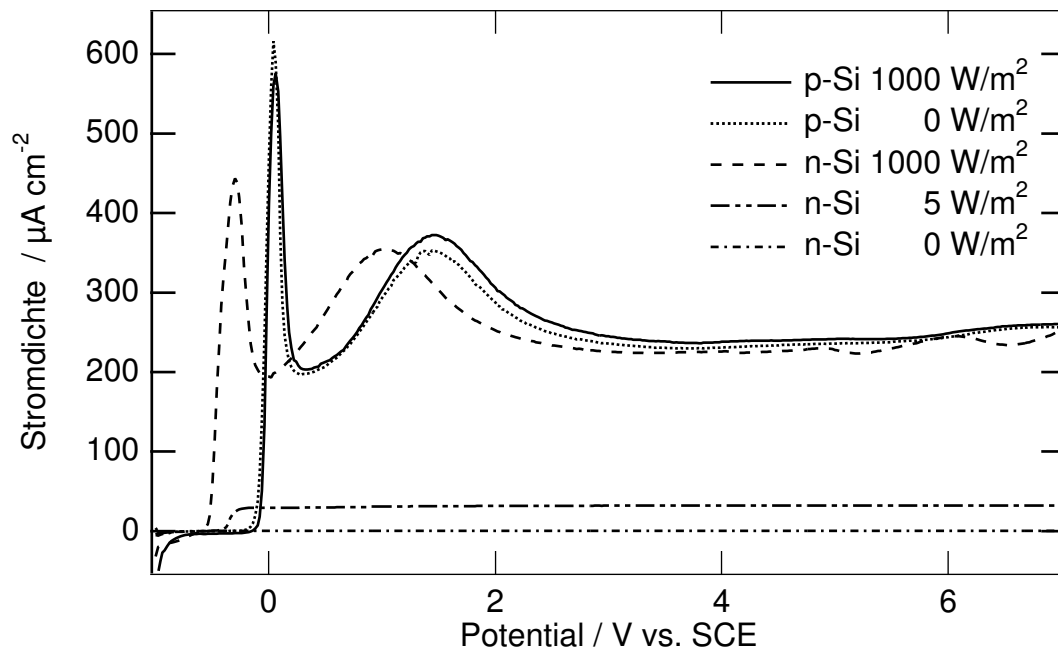


Abbildung 4.1: Vergleich der Kennlinien von p- und n-dotiertem Silizium bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten (wie angegeben). Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 10 mV/s, wie auch für alle folgenden Kennlinien.

Maximum folgt ein ebenso rasches Abklingen auf ein Minimum, dem ein zweites, kleineres und breiteres Maximum folgt. Diesem schließt sich ein leicht ansteigendes Plateau an. Bis auf ein etwas kleineres erstes Maximum unterscheiden sich die Kennlinien für ausreichend beleuchtetes n-Si von denen für p-Silizium also nur in dem Potentialversatz. Dies gilt auch schon für eine Beleuchtungsintensität von 50 Wm^{-2} . Die Potentialverschiebung der Kennlinien unterschiedlicher Dotierung liegt in den Banddiagrammen begründet: für n- bzw. p-Dotierung ergibt sich eine Verarmung an der Halbleiteroberfläche, die zu einer Verbiegung der Valenz- und Leitungsbandkante führt. Die Differenz der Bandkanten beider Dotierungstypen bestimmt den Potentialversatz.

Für eine Beleuchtungsintensität von 5 Wm^{-2} zeigt die Kennlinie einen Einsatz, der zwischen dem für n-Si bei starker Beleuchtung und dem von p-Si liegt.

In Abbildung 4.2 sind Hell-Kennlinien von n-Si für alle untersuchten Dotierkonzentrationen aufgetragen. Es lassen sich nur geringe Unterschiede zwischen den Kurven erkennen: Für die höchstdotierte Probe liegen der Anstieg zum ersten Maximum sowie das Maximum selbst um 0,1 V weiter im Anodischen als für alle anderen Dotierkonzentrationen. Für alle Dotierungen variiert die Höhe des zweiten Maximums

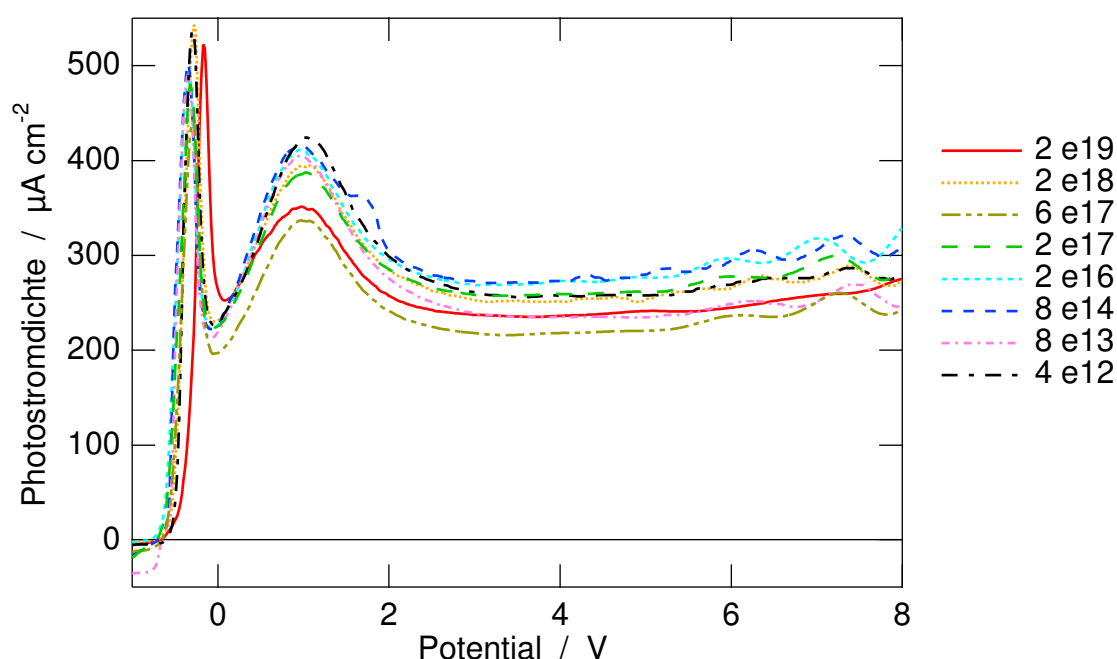


Abbildung 4.2: Kennlinien von n-dotiertem Silizium bei Beleuchtung in 0,1 M NH_4F , pH=3,9; Dotierkonzentration wie angegeben (in Atomen pro cm^3).

sowie des sich anschließenden Plateaus um $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die beginnenden Oszillationen ab 4 V sind verschieden stark ausgeprägt. Alle Kennlinien haben einen Anstieg zum ersten Maximum bei -0,5 V.

Im Gegensatz zu den ähnlichen Hell-Kennlinien zeigen die im Dunkeln aufgenommenen Kennlinien sehr große Unterschiede (Abb. 4.3): Die niedrigen Dotierungen weisen ein verschieden stark ausgeprägtes sperrendes Verhalten im anodischen Potentialbereich auf. Die unterschiedlich großen Dunkelstromdichten beim Endpotential von 8 V lassen keine Proportionalität zur Dotierkonzentration erkennen.

Ab einer Dotierkonzentration von $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bilden sich die für beleuchtetes n-Si typischen Kennlinienmerkmale immer deutlicher aus: Die Dunkelstromdichte steigt auf ein erstes Maximum an, dem sich nach einem Minimum ein zweites, kleineres anschließt. Während sich für die Probe mit $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ das zweite Maximum nicht mehr bis zum Ende des aufgezeichneten Bereichs ausbilden kann, ist es bei $6 \cdot 10^{17}$ Dotieratomen pro cm^3 komplett zu sehen. Die Probe der höchsten zur Verfügung stehenden Dotierung ($2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) zeigt eine Dunkel-Kennlinie, die keine charakteristischen Unterschiede zur Hell-Kennlinie aufweist (die Einsatzspannung beträgt -0,38 V gegenüber -0,4 V im belichteten Fall). Nur die Stromdichte ist etwas geringer als im belichteten Experiment. (Die Probe der Dotierung $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ erreicht

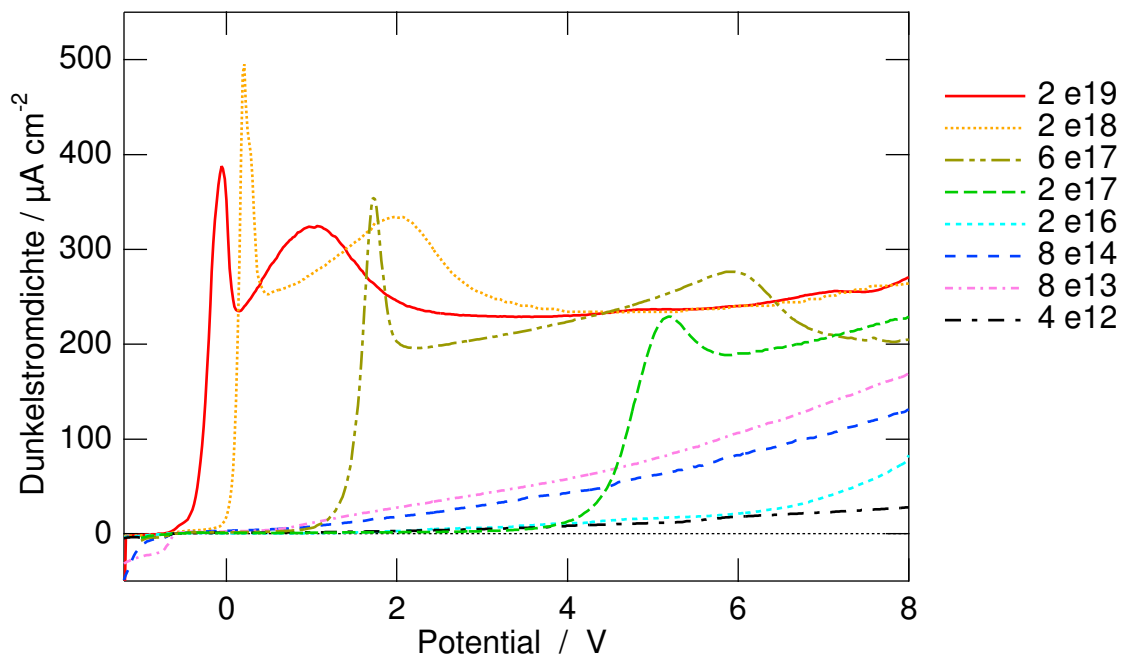


Abbildung 4.3: Dunkelkennlinien von stark n-dotiertem Silizium. Gleicher Elektrolyt wie unter Beleuchtung (Abb. 4.2).

wiederum $500 \mu\text{Acm}^{-2}$, zeigt aber ein schmaleres Maximum.)

Die bemerkenswerteste Veränderliche dieser Kennlinien ist jedoch die Position des Anstiegs zum ersten Maximum. Dieser als *Einsatz* bezeichnete Teil der Kurven wurde genauer untersucht.

In Abbildung 4.4 sind links die Dunkelkennlinien mit Hilfsgeraden zur Bestimmung der Position des Einsatzes versehen worden. Diese Geraden wurden in die ansteigenden Flanken der ersten Maxima so gelegt, dass sie einer Wendetangente entsprechen. Ihre Abszissenabschnitte werden als Einsatzspannung U_{ein} bezeichnet. Trägt man die derart bestimmten Einsatzspannungen gegen die Dotierkonzentrationen der entsprechenden Proben auf, so ergibt sich der Graf rechts in Abbildung 4.4. Mit zunehmender Dotierung verschiebt sich der Einsatz des Stromanstieges zum ersten Oxidationsmaximum in Richtung kathodischen Potentials und scheint dabei einem Grenzwert von etwa $-0,5 \text{ V}$ zuzustreben.

Bisher ging man davon aus, dass Löcher an der Oberfläche für den Auflösungsprozess von Silizium unverzichtbar sind. Bei p-Si sind durch die Dotieratome Löcher im Überschuss vorhanden und stehen für Reaktionen zur Verfügung. In negativ dotiertem Silizium sind dagegen Elektronen die Überschussladungsträger und nur wenige

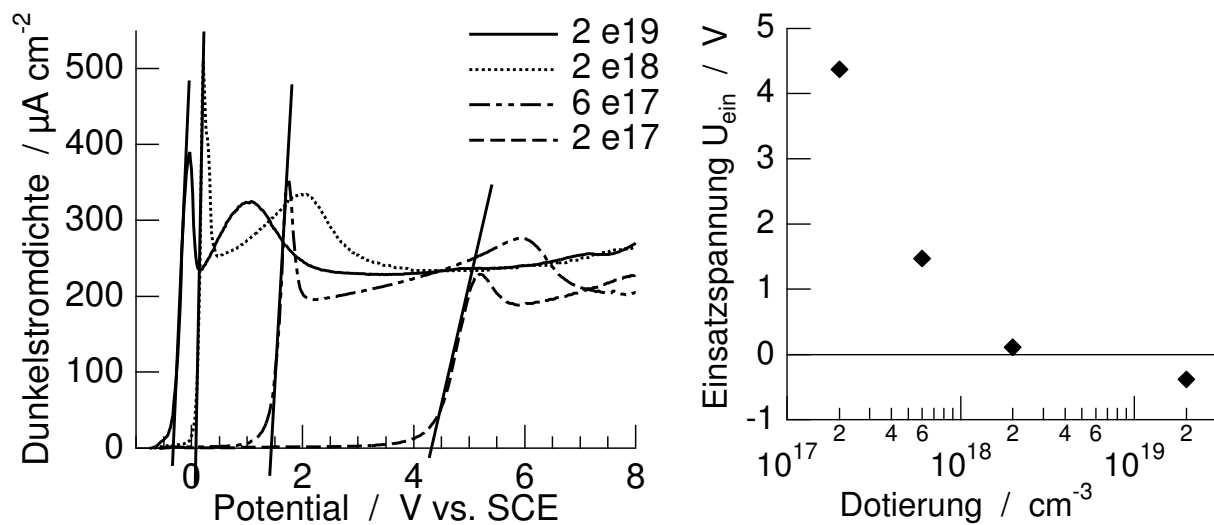


Abbildung 4.4: Bestimmung der Einsatzspannung für hochdotiertes n-Si (links) und Auftragung dieser Einsatzspannung gegen die Dotierung (rechts).

Löcher vorhanden. Deshalb muss n-Si beleuchtet werden, um durch den inneren Photoeffekt die für die elektrochemische Auflösungsreaktion benötigten Löcher an der Probenoberfläche zu generieren.

Für Silizium gilt: $n_i^2 = n \cdot p = (1,45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3})^2$ [sze81].

Für die benutzten Dotierungen von $4 \cdot 10^{12}$ bis $2 \cdot 10^{19}$ pro cm 3 ergeben sich Löcherdichten von $5,3 \cdot 10^7$ bzw. nur $10,5 \text{ cm}^{-3}$. Diese Konzentrationen sind zu gering, um den elektrochemischen Oxidationsprozess an der Oberfläche ausreichend mit Löchern zu versorgen. Das erste Maximum der Kennlinien für pH=4,2 erreicht typischerweise $200 \mu\text{A cm}^{-2}$, was einem Ladungstransfer von $1,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ entspricht. Auch wenn bei einer divalenten Auflösung die Hälfte dieser fließenden Ladungen aus Elektronen in Richtung des Kristalls besteht, so werden doch um Größenordnungen mehr Löcher pro Flächeneinheit verbraucht, als in einer gesamten Volumeneinheit vorhanden sind.

Die Messungen haben gezeigt, dass sich sehr hoch dotiertes n-Silizium im Dunkeln –also ohne Photogeneration– wie beleuchtetes n-Si verhält und damit die gleiche Strom-Spannungs-Charakteristik zeigt wie p-dotiertes Silizium. Dies gilt nicht nur für die Stromoszillationen, sondern auch für die Strom-Spannungs-Kennlinien. Im nächsten Abschnitt werden verschiedene theoretische Erklärungsversuche für den Anstieg zum ersten Maximum vorgestellt. Grundlage hierfür sind die beobachteten Eigenschaften:

- es gibt eine Startdotierung, unterhalb derer dieser Effekt nicht gefunden werden kann;
- mit zunehmender Dotierung verschiebt sich der Einsatz der ersten Maxima asymptotisch in kathodischer Richtung, bis er mit dem für beleuchtetes n-Si gefundenen Wert übereinstimmt;
- eine Ladungsträgergeneration durch Photonenabsorption kann ausgeschlossen werden, da die Kennlinien im Dunkeln aufgenommen wurden.

4.2 Modellvorstellungen zum Ladungstransfer

Aus den im vorigen Abschnitt vorgestellten Ergebnissen und den Grundlagen der Photoelektrochemie von Silizium, die Löcher an der Silizium-Oberfläche erfordern, leitet sich die Frage ab: Wie können Löcher an die Grenzfläche Silizium|Elektrolyt gelangen — als Minoritätsladungsträger in stark n-dotiertem Material unter Ausschluss von Photogeneration?

Ein Ansatz zur Erklärung ist die hier gegebene Ununterscheidbarkeit von Elektronen und Löchern in einer makroskopischen Strombilanz. Elektronen und Löcher leisten den gleichen Beitrag, falls sie sich in entgegengesetzte Richtungen bewegen. Statt also zu fragen, wie Löcher aus dem Halbleiter die Grenzfläche erreichen können (wie es für die photogenerierten Löcher der Fall ist), kann auch untersucht werden, wie *Elektronen aus dem Elektrolyten* in den Silizium-Kristall gelangen. Dabei sind notwendige Zwischenstufen des Ladungstransfers zu berücksichtigen, um die Korrosionsreaktionen korrekt beschreiben zu können. So können Elektronen beispielsweise über Grenzflächenzustände in den Halbleiter injiziert werden. Im Folgenden werden mögliche Mechanismen vorgestellt und die jeweiligen Wahrscheinlichkeiten dazu abgeschätzt.

4.2.1 Tunnelprozesse

Der Tunneleffekt ermöglicht es, Barrieren zu überwinden, die nach der klassischen Physik eine strikte Begrenzung darstellen. Dieser Effekt wird im Folgenden für die Grenzfläche Elektrolyt|Silizium untersucht.

Damit Elektronen aus dem Elektrolyten in den Halbleiter gelangen können, müssen

sie die Barriere am Silizium-Elektrolyt-Kontakt überwinden. Schematisch ist diese Barriere V_B in Abbildung 4.5 links als Bandverbiegung bei anodischer Polarisierung des Halbleiters gegenüber dem Elektrolyten dargestellt. Für anodische Potentiale seien Ausgangszustände angenommen, die energetisch unterhalb des Barrierenmaximums liegen. Für Elektronen in diesen Zuständen, die durch Oberflächenkomplexe realisiert sein können, besteht eine bestimmte Wahrscheinlichkeit, in das Leitungsband zu tunneln.

Ein weiterer theoretischer Prozess, durch Tunneln die elektrochemische Auflösung von Silizium zu ermöglichen, stellt das Tunneln von Valenzband-Elektronen in das Leitungsband dar. Dies erfordert eine Bandverbiegung von mindestens der Größe der Bandlücke, damit die Ausgangs- und Endzustände auf dem gleichen energetischen Niveau sind. Da der beobachtete anodische Stromfluss bei den niedrigen Dotierkonzentrationen erst bei einer Vorspannung von über vier Volt einsetzt und bei der höchsten Dotierkonzentration ohne Vorspannung auftritt, kann dieses Interband-Tunneln als maßgeblicher Prozess ausgeschlossen werden.

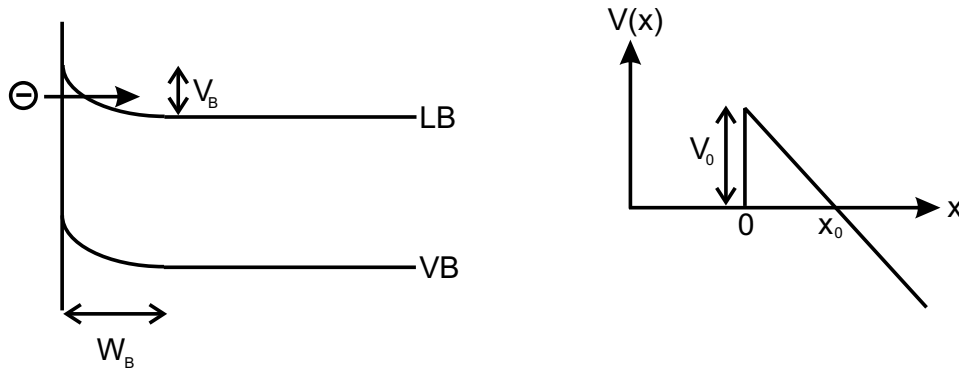


Abbildung 4.5: Links das Banddiagramm eines n-dotierten Halbleiters in Kontakt mit einem Elektrolyten. Rechts die vereinfachte dreieckige Potentialbarriere zur Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit.

Die Barriere an der Oberfläche des Halbleiters hängt vom Potentialabfall im Halbleiter ($\Delta\Phi_{SC} = V_B$) und der Breite der Raumladungszone (W_B), die die Ausdehnung der Bandverbiegung beschreibt, ab.

Es gilt [sze81]:

$$W_B = \sqrt{\frac{2\epsilon_r\epsilon_0 V_B}{qN_D}} \quad , \quad (4.1)$$

mit der Dotierkonzentration N_D und der Barrierenhöhe V_B . V_B ist gleich der Barriere im Gleichgewicht (V_0), verringert um die angelegte Spannung (V) und die

Thermospannung ($V_T = kT/q$): $V_B = V_0 - V - kT/q$.

Je stärker die Siliziumproben dotiert sind, desto schmaler ist die Raumladungszone (W_B in Gl. 4.1) und stärker die Bandverbiegung. Da bei Tunnelprozessen der Breite der Barriere eine entscheidende Bedeutung zukommt, weil die Wellenfunktionen der Elektronen darin exponentiell gedämpft wird, wird ein Ladungstransfer erst für ausreichend hohe Dotierungen quantitativ relevant. Für breitere Barrieren bei niedriger Dotierung ist der thermische Anteil der Transferprozesse, der das klassische Überwinden der Barriere beschreibt, dominierend —sofern die Barrierenhöhe nicht zu groß ist (im Vergleich zur thermischen Energie kT).

Im Elektrolyten gibt es eine zur Raumladungszone analoge Grenzschicht, in der adsorbierte Ionen entsprechend dem angelegten Feld konzentriert sind. Sie wird als innere und äußere Helmholtzschicht bezeichnet, wobei die an der Grenzfläche sitzenden Ionen ohne bzw. mit Solvathülle unterschieden werden. Die Potentialverteilung über die Grenzschichten ist von den Kapazitäten der Helmholtzschicht und der Raumladungszone abhängig. Ein von außen angelegtes Potential fällt zum Teil in der Grenzschicht des Elektrolyten und zum Teil in der des Halbleiters ab. Unter bestimmten Bedingungen kann sich dadurch eine Bandstruktur ergeben, die ein Tunneln von Elektronen aus dem Elektrolyten in das Leitungsband des Halbleiters ermöglicht. Im Folgenden wird gezeigt, wie sich das angelegte Potential aufteilt und welche Transmissionswahrscheinlichkeiten sich daraus für den Tunnelprozess ergeben. Entscheidend ist der Potentialverlauf im Halbleiter, so dass die in der Helmholtzschicht vorliegenden Elektronen die Barriere der Halbleiteroberfläche durchtunneln können.

Die Potentialverteilung wurde von Natarajan u.a. [nat98] aus dem Ansatz der Ladungserhaltung beschrieben. Für den Fall, dass keine Ladungen in Grenzflächenzuständen sitzen, gilt für die Ladungsmengen im Halbleiter (SC) und der Helmholtzschicht (HH):

$$Q_{SC} + Q_{HH} = 0 \quad . \quad (4.2)$$

Die Ladung in der Helmholtzschicht kann durch das Produkt aus deren Kapazität und Spannungsabfall ausgedrückt werden, wobei sich der Spannungsabfall aus der angelegten Spannung U , dem Flachbandpotential U_{FB} und dem Spannungsabfall im Halbleiter ($\Delta\Phi_{SC}$) bestimmt:

$$Q_{HH} = C_{HH} \Delta\Phi_{HH} = -C_{HH} (U - U_{FB} + \Delta\Phi_{SC}) \quad ,$$

$$Q_{SC} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathcal{E}_{sf} = \mp \left[2N_D \varepsilon_r \varepsilon_0 kT \left(\exp \frac{e\Delta\Phi_{SC}}{kT} - \frac{e\Delta\Phi_{SC}}{kT} - 1 \right) \right]^{0,5},$$

mit dem Elektrischen Feld an der Oberfläche \mathcal{E}_{sf} , der Dotierung N_D , der Thermo-
spannung kT/e und den Dielektrizitätskonstanten ε_r und ε_0 . Damit ergibt sich für
Gleichung 4.2:

$$-C_{HH} (U - U_{FB} + \Delta\Phi_{SC}) \mp \left[2N_D \varepsilon_r \varepsilon_0 kT \left(\exp \frac{e\Delta\Phi_{SC}}{kT} - \frac{e\Delta\Phi_{SC}}{kT} - 1 \right) \right]^{0,5} = 0 \quad (4.3)$$

Das Minuszeichen gilt für den Fall der Akkumulation und das Pluszeichen für Ver-
armung, wie sie hier für n-Silizium im Elektrolyten vorliegt. Es wurden eingesetzt:
für U_{FB} das für die jeweilige Dotierkonzentration des Halbleiters gültige Flachband-
potential. Für eine Probe mittlerer Dotierung wurde U_{FB} aus einer Mott-Schottky-
Auftragung bestimmt und für die höheren Dotierungen unter Berücksichtigung der
Verschiebung des Fermi-Niveaus abgeleitet, da die Impedanzspektroskopie für hohe
Dotierungen nicht mehr genügend Daten liefert. Für die Berechnung des hier vor-
gestellten Modells wurden folgende Zahlenwerte angesetzt: die Kapazität der Helm-
holtzschicht mit $C_{HH} = 1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, $\varepsilon_r = 11,9$, $kT = 25 \text{ meV}$ und die Dielektrizitäts-
konstante $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F/cm}$.

Für das angelegte Potential U wurde die Differenz zwischen Einsatzspannung (U_{ein})
und Flachbandpotential (U_{FB}) benutzt. Die Ergebnisse für $\Delta\Phi_{SC}$ aus Gleichung 4.3
sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst und in Abbildung 4.6 dargestellt.

Tabelle 4.1: Auflistung der aus den Experimenten und Berechnungen gewonnenen Daten
für die Potentialverteilung an der Silizium-Oberfläche:

N_D [cm ⁻³]	U_{ein} [V]	U_{FB} [V]	$U_{ein} - U_{FB}$ [V]	$\Delta\Phi_{SC}$ [V]	$\Delta\Phi_{HH}$ [V]	W_B [nm]	\mathcal{E}_{max} [V cm ⁻¹]
$2 \cdot 10^{19}$	-0,38	-0,86	0,48	0,049	0,43	1,78	$5,4 \cdot 10^5$
$2 \cdot 10^{18}$	0,11	-0,80	0,91	0,404	0,51	16,2	$4,7 \cdot 10^5$
$6 \cdot 10^{17}$	1,47	-0,76	2,23	1,66	0,58	60,1	$5,6 \cdot 10^5$
$2 \cdot 10^{17}$	4,37	-0,73	5,10	4,55	0,56	173	$5,2 \cdot 10^5$

Die Helmholtzschicht wurde willkürlich mit einer Dicke von 10 nm dargestellt, um
den Spannungsabfall in dieser Schicht sichtbar zu machen. In Wirklichkeit ist sie
nur ein bis zwei Nanometer dick.

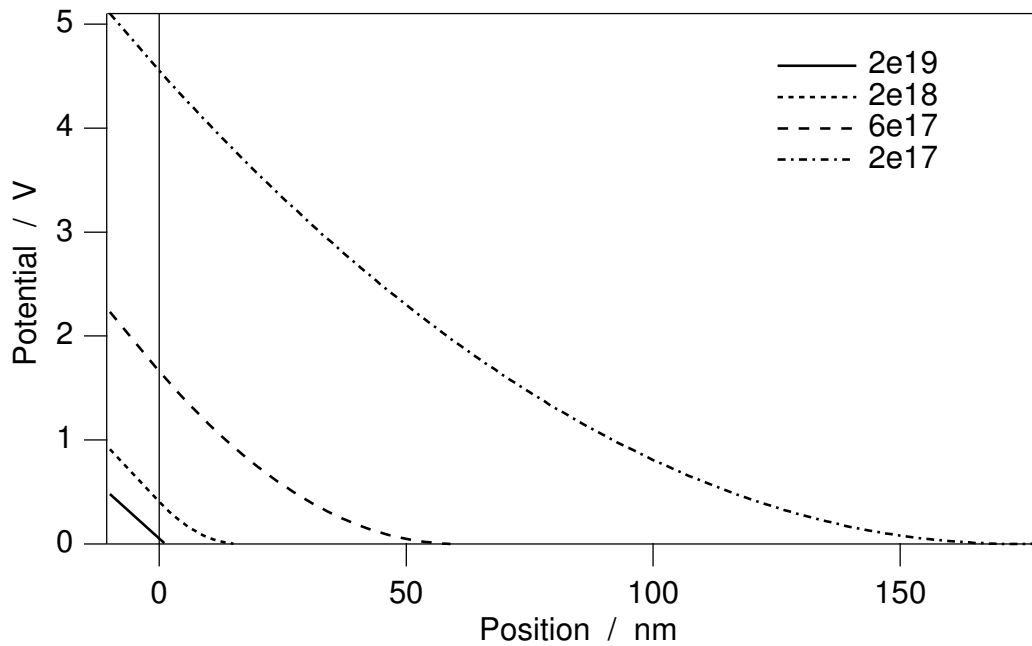


Abbildung 4.6: Potentialverteilung an der Halbleiteroberfläche für die Einsatzpotentiale der jeweiligen Dotierkonzentrationen (wie angegeben pro cm^3). Links an die Kristalloberfläche schließt sich der Spannungsabfall in der Helmholtzschicht an; s. Text.

Zur rechnerischen Behandlung der Tunnelwahrscheinlichkeit wird die Schrödinger-Gleichung angesetzt. Die Durchlässigkeit eines Potentialberges ergibt sich aus den Eigenfunktionen von Elektronen, die sich in einem Potential $V(x)$ mit einer Energie E_x kleiner als der Höhe des Potentialberges bewegen [hau64]. Die Schrödinger-Gleichung lässt sich separieren, da das Potential nur über die Grenzfläche variiert und in die anderen Raumrichtungen als konstant angesehen wird. Sie kann also als eindimensionale Differentialgleichung behandelt werden:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [(E_x - V(x))] \psi = 0 \quad . \quad (4.4)$$

Um eine analytische Lösung zu erhalten, werden Näherungen benutzt. Zum einen kann die Barriere vereinfacht werden: in erster Näherung als Rechteckbarriere, exakter als Dreiecksbarriere (vgl. Abb. 4.5). Für Letzteres wird zum Beispiel die WKB-Näherung benutzt (benannt nach Wentzel, Kramers und Brillouin).

Für einen rechteckigen Potentialberg, also ein konstantes Potential der Höhe $(V - E)$ und der Breite a als Barriere, ergibt sich als Lösung der Wellenfunktion innerhalb der Barriere:

$$\psi(x) = e^{-\kappa x} = e^{-\int_0^{x_0} \kappa dx}, \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V - E)} \quad .$$

Das bedeutet, dass die vor der Barriere existierende Wellenfunktion innerhalb der Barriere exponentiell abfällt. Entsprechend der Höhe dieser Funktion setzt sich die Wellenfunktion im Inneren des Halbleiters fort. Die Transmissionswahrscheinlichkeit D ist durch das Verhältnis der Teilschenstromdichten von durchgelassener zu einlaufender Welle bestimmt. Je schmaler die Barriere, desto größer ist also die Fähigkeit zum Überwinden einer solchen verbotenen Zone.

Für eine dreieckige Potentialbarriere gilt für die Durchlässigkeit D in der WKB-Näherung, die die Potentialbarriere als Treppenkurve aus Rechteckbarrieren approximiert [hau64]:

$$D = \exp \left\{ -2 \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_0^{x_0} \sqrt{V(x) - E_x} \, dx \right\} \quad ;$$

Das Potential einer solchen, in Abb. 4.5 dargestellten, Barriere ist nicht konstant, sondern eine lineare Funktion mit $V(x) = V_0 - e\mathcal{E}x$ für $x > 0$. Dabei bestimmt die elektrische Feldstärke \mathcal{E} den Abfall der Potentialbarriere im Material. Für Elektronen mit der kinetischen Energie $E_x = \frac{1}{2}mv_x^2$ ergibt sich mit $V(x_0) = 0$ für $x_0 = \frac{V_0 - E_x}{e\mathcal{E}}$. Damit gilt für die Durchlässigkeit:

$$D = \exp \left\{ -\frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar q\mathcal{E}} (V_0 - E_x)^{3/2} \right\} \quad . \quad (4.5)$$

Unter Berücksichtigung der Bildkraft wird die Höhe des Potentialberges durch eine Abrundung des Potentialverlaufs an der Grenzfläche des Halbleiters verringert [hau64]. Dies kommt auch der Gültigkeit der WKB-Näherung entgegen, die bei einem abrupten Potentialübergang, wie eine Dreiecksspitze einer ist, nicht mehr angewendet werden kann. Mit dem Potential $\phi(x)$ der Bildladung wird die Gleichung für D ergänzt zu

$$D = \exp \left\{ -\frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar q\mathcal{E}} (V_0 - E_x)^{3/2} \phi(x) \right\} \quad , \quad (4.6)$$

wobei $\phi(x)$ stets kleiner als eins ist und damit die Durchlässigkeit erhöht.

Diese Gleichung der Durchlasswahrscheinlichkeit wurde in vereinfachter Form schon 1928 von Fowler und Nordheim bei der Beschreibung der Feldemission von Elektronen aus Metallen beschrieben [bel80, fow28]. Die Breite der Barriere geht über das Elektrische Feld \mathcal{E} ein und die Höhe wird durch $(V_0 - E_x)$ beschrieben. E_x ist die Energie des tunnelnden Elektrons, die sich vor der Barriere als kinetische Energie $\frac{1}{2}mv_x^2$ darstellt.

Für die berechneten Spannungsabfälle im Halbleiter wurden auch die maximalen Feldstärken \mathcal{E}_{max} an der Oberfläche berechnet, um die Tunnelströme nach oben abschätzen zu können. Dazu wurde das Feld als konstant zwischen Oberfläche und der halben Raumladungszone (das entspricht in diesem Fall der Tunneldistanz) angenommen und damit der Spannungsabfall als linear. In Wirklichkeit nimmt die Feldstärke in der Raumladungszone ab, so dass die tatsächlichen Tunnelwahrscheinlichkeiten geringer sind. Die Dreiecksbarriere liefert für die Durchlasswahrscheinlichkeit einen Wert von nur $D = 3 \cdot 10^{-67}$ bei einer Dotierung von $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Sind die Durchlasswahrscheinlichkeiten D aus Gleichung 4.6 bekannt, so lassen sich die Tunnelströme bestimmen über [wol89]:

$$\begin{aligned} j_f &= C \int_U N_i(U) f_i(U) N_f(U) [1 - f_f(U)] D(U) dU \\ j_r &= C \int_U N_f(U) f_f(U) N_i(U) (1 - f_i(U)) D(U) dU \\ j &= C \int_U N_i(U) N_f(U) (f_i(U) - f_f(U)) D(U) dU \end{aligned} \quad (4.7)$$

Hierbei setzt sich der Strom j_f in Richtung Halbleiter zusammen aus der Besetzungszahl der Ausgangszustände und der freien Endzustände (i=initiiell, f=final). Der Strom in Rückrichtung (j_r) entsprechend umgekehrt, so dass sich für den Gesamtstrom j die Formel (4.7) ergibt. C ist eine Proportionalitätskonstante, die vom Material abhängig ist.

Für reale Werte ergibt sich ein Faktor von 10^{11} , so dass sich Stromdichten von 10^{-56} A/cm^2 errechnen. Ein solcher Wert schließt einen Tunnelstrom, der einen nennenswerten Beitrag zur Oxidation von Silizium liefern kann, aus. Für den Fall des direkten Tunnelns vom Valenz- ins Leitungsband ergeben sich noch kleinere Wahrscheinlichkeiten, so dass dadurch kein messbarer Beitrag zum beobachteten Effekt zu erwarten ist. Außerdem setzt die anodische Oxidation im Dunkeln für die beiden höchsten Dotierungen schon bei einem Potential von weniger als einem Volt (bezogen

auf das Flachbandpotential) ein, wofür ein anderer Prozess der Elektroneninjektion verantwortlich sein muss.

4.2.2 Inverse Auger-Rekombination

Eine zweite theoretisch mögliche Erklärung für die anodische Oxidation von n-Si im Dunkeln ist die Generierung von Löchern im Silizium-Kristall durch die inverse Auger-Rekombination.

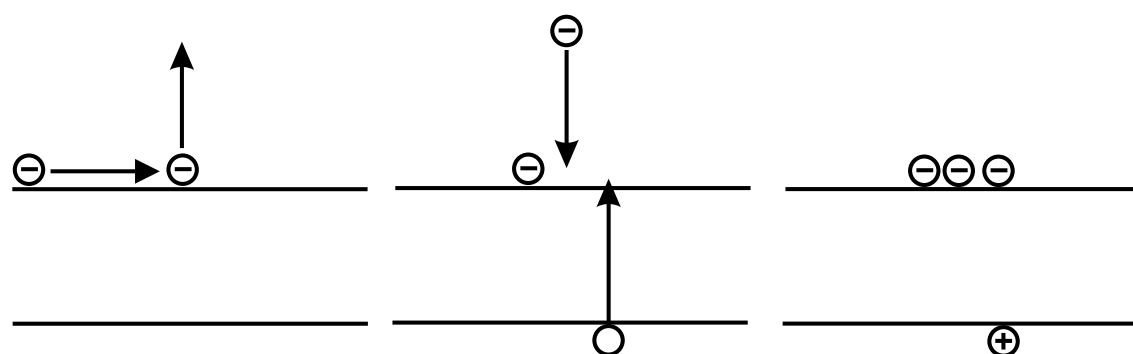


Abbildung 4.7: Schema der Stoßionisation (a) und anschließender inverser Auger-Rekombination (b). Als Ergebnis steht ein leitfähiges Loch zur Verfügung (c).

Auger-Prozesse sind strahlungslose Elektronenübergänge, bei denen Energien an andere Elektronen übertragen werden. Im Gegensatz zur Energieabgabe an das Kristallgitter, bei dem zahlreiche Einkanantenübergänge beteiligt sind, wird bei diesen Elektron-Elektron-Wechselwirkungen die gesamte Energie auf einmal weitergegeben.

Bei der Auger-Rekombination von zwei Leitungsband-Elektronen relaxiert eines dieser Elektronen in das Valenzband und gibt die dabei frei werdende Energie an ein zweites Elektron weiter, welches dadurch auf ein höheres Leitungsbandniveau gehoben wird. Die inverse Auger-Rekombination erfolgt gerade umgekehrt: Dazu bedarf es eines angeregten Leitungsbandelektrons, das bei der Relaxation auf das Niveau der Leitungsbandkante seine Energie an ein Elektron des Valenzbandes abgibt und dieses dadurch das Leitungsband erreicht (siehe schematische Abb. 4.7(b)). Woher kommen die für diesen Prozess benötigten hochangeregten Leitungsbandelektronen? Neben der Auger-Rekombination, die solche Elektronen liefert, kommen Elektronen großer thermischer Energie in Frage, die über Stoßionisation hochangeregte Elektronen liefern (Abb. 4.7(a)). Da die Auger-Rekombination Löcher im Valenzband benötigt, die ja gerade nicht vorhanden sind, soll hier nur die Stoßionisation betrachtet werden.

Wenn davon ausgegangen wird, dass sich die energetische Verteilung der Elektronen im Gleichgewicht befindet, beschreibt die Fermi-Verteilung $F(E)$ die Wahrscheinlichkeit für Elektronen, ein bestimmtes Energieniveau zu besetzen.

$$F(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \quad . \quad (4.8)$$

Die Anzahl der Elektronen pro Volumenelement, die Zustandsdichte n , die ein ausreichend hohes Energieniveau besetzt haben ist die Summe aller Leitungsbandzustände ($N(E)$), die sich mehr als 1,12 eV, der Bandlücke von Silizium bei Raumtemperatur, über der Leitungsbandkante E_L befinden, multipliziert mit der Besetzungswahrscheinlichkeit $F(E)$:

$$n = \int_{E_{L+1,12}}^{E_{top}} F(E) \cdot N(E) dE \quad . \quad (4.9)$$

Nach Einsetzung von $N(E)$ und unter der Bedingung, dass die Fermi-Verteilung durch die Boltzmann-Verteilung ersetzt werden kann (was bei einem Abstand des Fermi-niveaus von mindestens 3 kT der Fall ist), ergibt sich:

$$n = N_L \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2} \frac{E_F - E_L}{kT} \quad . \quad (4.10)$$

mit der Zustandsdichte an der Leitungsbandkante (N_L) und dem Fermiintegral $F_{1/2}$, für welches nur in Sonderfällen analytische Lösungen existieren (Integrationsgrenzen 0 und unendlich). Da im vorliegenden Fall nach der Besetzungsdichte von Elektronen gefragt wird, die mindestens 1,12 eV oberhalb der Leitungsbandkante liegen, muss das Integral numerisch abgeschätzt werden.

Dazu werden die Funktionswerte für dicht beieinander liegende Energiewerte mit dem Energieintervall multipliziert und die Summe daraus gebildet — entsprechend einer grafischen Integration durch Auslegung der Fläche zwischen Kurve und Abszisse mit schmalen, rechteckigen Streifen. Der Integrand fällt sehr schnell ab und es ergibt sich für die Elektronendichte bei Integration über 5 kT:

$$n \approx N_L \cdot 2 \cdot 10^{-18} \quad . \quad (4.11)$$

Damit liefert diese Abschätzung etwa 60 Elektronen pro cm^3 , die für die inverse Auger-Rekombination zur Verfügung stehen.

Diese so genannte Boltzmann-Näherung gilt, wenn das Fermi-Niveau einige kT vom Leitungsband entfernt ist und damit der Nenner der Fermi-Verteilung (4.8) vom Exponentialterm dominiert wird. Im hier betrachteten Fall wird das Integral (4.9) nur für die hochangeregten Leitungsbandelektronen ausgeführt und erfüllt damit die Näherungsbedingung um ein Vielfaches. Allerdings ist fraglich, ob die effektive Zustandsdichte im Leitungsband bis über ein Elektronenvolt oberhalb der Leitungsbandkante noch Gültigkeit besitzt.

Die Relaxation dieser hochangeregten Elektronen auf das Niveau der Leitungsbandoberkante ist nicht limitiert, da dort genügend freie Plätze vorhanden sind. Der Energieübertrag an Valenzbandelektronen ist ebenfalls ohne Einschränkung möglich, da das Valenzband voller Elektronen ist (Zustandsdichte praktisch 1). Somit gehen in die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses keine weiteren begrenzenden Faktoren ein.

Fraglich ist allerdings, zu welchem Anteil die erzeugten Löcher für Oberflächenreaktionen zur Verfügung stehen. Wie groß ist also die Wahrscheinlichkeit zur Rekombination mit den im Überschuss vorhandenen Elektronen, bevor sie die aufzubrechenden Bindungen erreichen? Wie weit reicht das relevante Gebiet in den Halbleiter hinein, aus dem die generierten Löcher zur Verfügung stehen?

Doch auch hiervon abgesehen ist die über diesen Prozess erreichbare Löcherdichte viele Größenordnungen zu klein, um die beobachteten Stromdichten von bis zu $0,5 \text{ mA/cm}^2$ (dies entspricht $3 \cdot 10^{14}$ Elektronen pro Sekunde und cm^2) zu erklären. Der inverse Auger-Prozess ist also nur eine theoretische Möglichkeit, Löcher in der Probe bereitzustellen, ohne allerdings in der Praxis einen spürbaren Anteil der Reaktionen zu ermöglichen. Deshalb kann dieser Prozess für die Erläuterung der vorgestellten Effekte vernachlässigt werden.

4.2.3 Elektroneninjektion aus Grenzflächenzuständen

Wie im Abschnitt über die Tunnelwahrscheinlichkeit berechnet wurde, beträgt der Spannungsabfall in der Helmholtzschicht 0,43 bis 0,56 V für alle Dotierungen, die den Effekt der Siliziumoxidation im Dunkeln aufweisen. Dies deutet auf einen Injektionsprozess hin, der von Oberflächenkomplexen aus in den Halbleiter erfolgt [jun02].

Energetisch liegen diese Komplexe so weit unter der Leitungsbandkante, dass kein thermischer Elektronentransfer möglich ist. Ihre Position verändert sich proportional zum Spannungsabfall in dieser Schicht. Räumlich ragen die Komplexe in die Helmholtzschicht hinein, wie es beispielsweise für Oberflächenzustände in Silber(100) beobachtet wurde. Diese ragten 0,1 nm in die Helmholtzschicht hinein und verschoben sich um jeweils 0,6 eV pro V Spannungsabfall $\Delta\Phi_{HH}$ [kol81].

Übernimmt man diese Werte für die zu erklärende Elektroneninjektion, so liegen die Oberflächenkomplexe zwischen 0,3 und 0,5 eV unterhalb der Leitungsbandkante, und ragen in Abhängigkeit ihrer Ausdehnung in die Helmholtzschicht hinein. Der Maximalwert ist durch den gesamten Spannungsabfall in der Helmholtzschicht $\Delta\Phi_{HH}$ begrenzt.

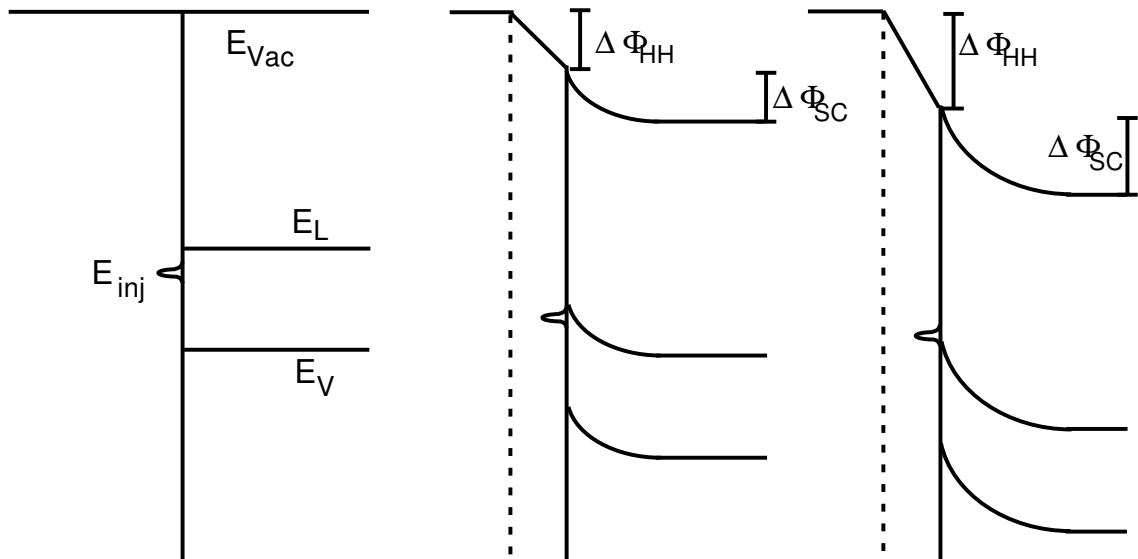


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Elektroneninjektion aus Oberflächenkomplexen in das Leitungsband. Mit zunehmendem Spannungsabfall in der Helmholtzschicht (von links nach rechts) wird das Injektionsniveau E_{inj} über die Leitungsbandkante geschoben.

Durch Anlegen eines anodischen Potentials fällt ein Teil der Spannung in der Helmholtzschicht ab und verschiebt so auch die energetische Lage der Oberflächenkomplexe in Bezug zum Leitungsband. Sobald der Spannungsabfall groß genug ist, um das energetische Niveau der Komplexe über die Leitungsbandkante zu heben, können Elektronen injiziert werden. In dieser Modellbeschreibung muss berücksichtigt werden, dass das Elektron im Leitungsband delokalisiert ist und deshalb nicht direkt für eine Korrosionsreaktion zur Verfügung steht. Die Oxidation eines Siliziumatoms dagegen ist ein genau lokalisierter Prozess, der ein Loch an der aufzubrechenden

Bindung benötigt. Es bedarf deshalb eines chemischen Reaktionsschrittes an der Oberfläche, der ein Loch einem Silizium-Atom zuordnet. Erst dann kann eine Si-H-Bindung aufgelöst werden unter Abwanderung des zweiten Bindungselektrons in den Kristall. Die weiteren Reaktionsschritte können anschließend wie in Abschnitt 1.2 beschrieben erfolgen.

Energieniveau der Injektionszustände

Der Einsatz der Kennlinien von hochdotiertem n-Silizium, dessen sogenannte Einsatzspannung U_{ein} für die Rechnungen bestimmt wurde, ist relativ scharf, was sich aus dem Beginn des Anstieges ablesen lässt (vgl. Abb. 4.4). Die Abrundung des Anstieges kann durch die Zustandsdichte der Injektionsniveaus erklärt werden. Handelt es sich um ein breites, Gauß-förmiges Niveau, so würde der daraus gespeiste Injektionsstrom mit steigendem Potential entsprechend des zur Injektion fähigen Anteils der Zustandsverteilung anwachsen. Nur für eine schmale Verteilung werden bei kleiner Potentialvergrößerung alle Niveaus gleichzeitig aktiviert. Je breiter oder abgerundeter der Anstieg ist, desto breiter ist also die Zustandsverteilung der beteiligten Niveaus.

Wenn ein injizierender Komplex an der Halbleiteroberfläche angenommen wird, ist deshalb seine energetische Verteilung zu berücksichtigen. Zustände im Elektrolyten werden nach Gerischer und Marcus mit einer Gaußverteilung beschrieben, die eine Halbwertsbreite von typischerweise 1 eV besitzt [mar56, ger60]. Dies hat seine Ursache in den schwingenden Solvathüllen, wodurch es keine energetisch scharfe Zuordnung geben kann. Selbst für sogenannte *inner-sphere* Niveaus gilt eine Unschärfe von etwa einem Elektronenvolt, die sich aus der Reorganisationsenergie ergibt.

Deshalb wird in dem hier benutzten Modell davon ausgegangen, dass die injizierende Spezies nicht in gelöster Form im Elektrolyten vorliegt, sondern aus direkt an die Silizium-Oberfläche gebundenen Molekülen besteht. Diese interagieren zwischen Lösungsbestandteilen und schwach gebundenen Oberflächenatomen, wie sie an Stufenkanten vorzufinden sind. Es kommt zu einer solvolytischen Spaltung der rückwärtigen Bindungen und nachfolgendem Lochfraß, wie es bei der Lochbildung von n-Si im Dunkeln beobachtet werden kann.

Bei den injizierenden Molekülen kann es sich beispielsweise um OH^- -Ionen handeln, deren Überschusselektron für eine Injektion zur Verfügung steht, welches durch den Elektrolyten später nachgeliefert wird. Die energetische Position dieses Elektrons ist genau definiert und wird deshalb als unverbreitertes Niveau dargestellt.

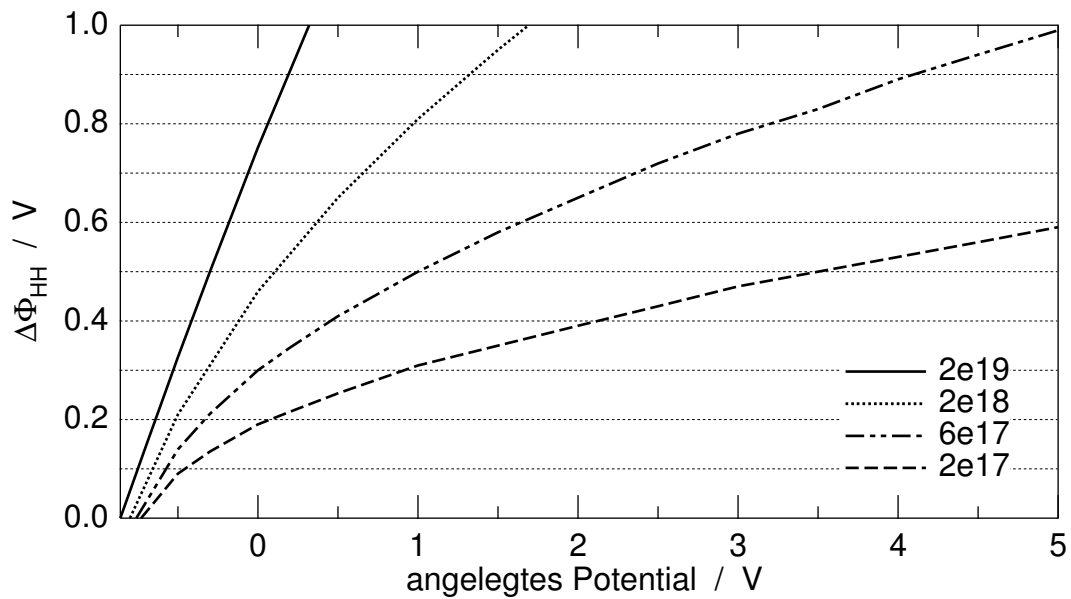


Abbildung 4.9: Potentialabfall in der Helmholtzschicht $\Delta\Phi_{HH}$ in Abhängigkeit der angelegten Spannung V . Die Kurven sind für die relevanten Dotierkonzentrationen berechnet. N_D wie angegeben in Atome pro cm^3 .

Trotz dieser exakten energetischen Lage wird der Kennlinien-Einsatz mit sinkender Dotierkonzentration breiter. Dies hängt mit der unterschiedlich schnellen Aktivierung der injizierenden Komplexe zusammen, da der Spannungsabfall in der Helmholtzschicht bei sich vergrößerndem äußeren Potential von der Dotierung abhängt. In der Abbildung 4.9 sind diese Abhängigkeiten nach der Gleichung (4.3) aufgetragen (wobei gilt: $\Delta\Phi_{HH} = (U - U_{FB} + \Delta\Phi_{SC})$). Die eingezeichneten Gitterlinien der Ordinate verdeutlichen die Vergrößerung des Potentialbereichs, der mit abnehmender Dotierkonzentration durchfahren werden muss, um einen Zustand der gleichen energetischen Breite komplett zu aktivieren. Dieser Effekt ist in schöner Übereinstimmung mit dem Einsatz der Kennlinien aus Abb. 4.4 (Seite 60).

Reduktion der Oberflächenkomplexe

Der Übergang von Elektronen aus den Oberflächenkomplexen in das Leitungsband stellt eine Oxidation der Komplexe dar. Damit die Oxidation von Silizium kontinuierlich erfolgen kann, müssen Elektronen aus dem Elektrolyten zu den Komplexen in die Helmholtzschicht gelangen und diese reduzieren, oder die Komplexe gegen noch unoxidierte Komplexe getauscht werden. In letzterem Fall kann der Elektronenübergang zur Reduktion an der Gegenelektrode stattfinden. Für jedes OH^0 -Ion, das an der Grenzfläche in Lösung geht und an dessen Stelle ein OH^- -Ion angelagert wird,

findet an der Gegenelektrode eine Elektronenaufnahme eines OH^0 -Ions statt, das somit zu OH^- reduziert wird. In der Ladungsbilanz der beteiligten Prozesse geht an der Kathode ein Elektron in Lösung, während an der Anode ein Elektron in die Probe injiziert wird.

Mechanismus bei geringerer Dotierung

Für Donatorkonzentrationen von weniger als 10^{17} cm^{-3} soll dieser vorgeschlagene Injektionsprozess nicht für Potentiale kleiner als 6 V stattfinden können, um die experimentellen Ergebnisse vollständig beschreiben zu können. In Abbildung (4.3) auf Seite 59 ist zu erkennen, dass die Kennlinie für eine Dotierkonzentration von $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ zwischen 6 und 8 V einsetzt und für noch geringere Dotierungen keine Aussage mehr möglich ist.

Aus den gemessenen Einsatzspannungen ist abzuschätzen, dass für solch gering dotierte Proben der Kennlinieneinsatz erst bei anodischen Potentialen oberhalb 6 Volt zu erwarten ist. Erst dann fällt in der Helmholtzschicht genügend Spannung ab, um das Injektionsniveau über die Leitungsbandkante zu heben. Es kommt also darauf an, die energetische Position des injizierenden Komplexes in Bezug auf die Leitungsbandkante des Halbleiters zu bestimmen.

Kapitel 5

Stromoszillationen an belichtetem und unbelichtetem Si(111)

5.1 Initielles Verhalten

Ausgehend von einer Wasserstoff-terminierten Silizium-Oberfläche ist der Beginn der Stromoszillationen noch wenig untersucht. Dieser initiale Stromfluss zeigt die Reaktionskinetik der einsetzenden Oxidation und Passivierung an und ist damit ein Schlüssel zum Verständnis der elektrochemischen Prozesse.

Mit zeitlich hochauflösenden Messungen wurde dieser initiale Puls genau aufgezeichnet: Die bisherigen Messungen des oszillierenden Ätzstromes wurden mit einer Rate von typischerweise einigen Messpunkten pro Sekunde vorgenommen. Zur detaillierten Untersuchung des Startpeaks wurde ein Digitaloszilloskop als Stromdetektor eingesetzt. Die typische Auflösung betrug 20 000 Punkte pro Sekunde, also alle 50 Mikrosekunden ein Messwert. Eine weitere Erhöhung der Auflösung brachte keinen Informationsgewinn. Die maximal mögliche Zeitauflösung der benutzten Anordnung ergibt sich aus der Trägheit der Messgeräte. Diese sind der Potentiostat und das Digitaloszilloskop. Der Potentiostat gibt die eingestellten Spannungswerte an die Probe und misst den dabei fließenden Strom. Dieser wird über den analogen Ausgang des Geräts an das Oszilloskop weitergegeben. Das Oszilloskop besaß eine Bandbreite von 300 MHz, so dass seine Zeitauflösung von unter 4 ns für die Messung der ersten Mikrosekunden völlig ausreichend ist.

Initieller Strompuls in 0,1M NH_4F

Zunächst wurde die beginnende Oszillation einer Silizium-Probe mit (111)-Orientierung mittlerer n-Dotierung ($8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) in einem Elektrolyten aus 0,1M NH_4F bei $\text{pH}=4$ mit einer Beleuchtungsintensität von 1000 Wm^{-2} vorgenommen. Die Probe wurde vor jeder Messung mit dem dreistufigen Präparationsverfahren (vgl. Abschnitt 2.2) wasserstoffterminiert und anschließend im Dunkeln in den entsprechenden Elektrolyten getaucht. Direkt nach Anschalten der Beleuchtung wird das anodische Potential angelegt und so die Oxidation gestartet.

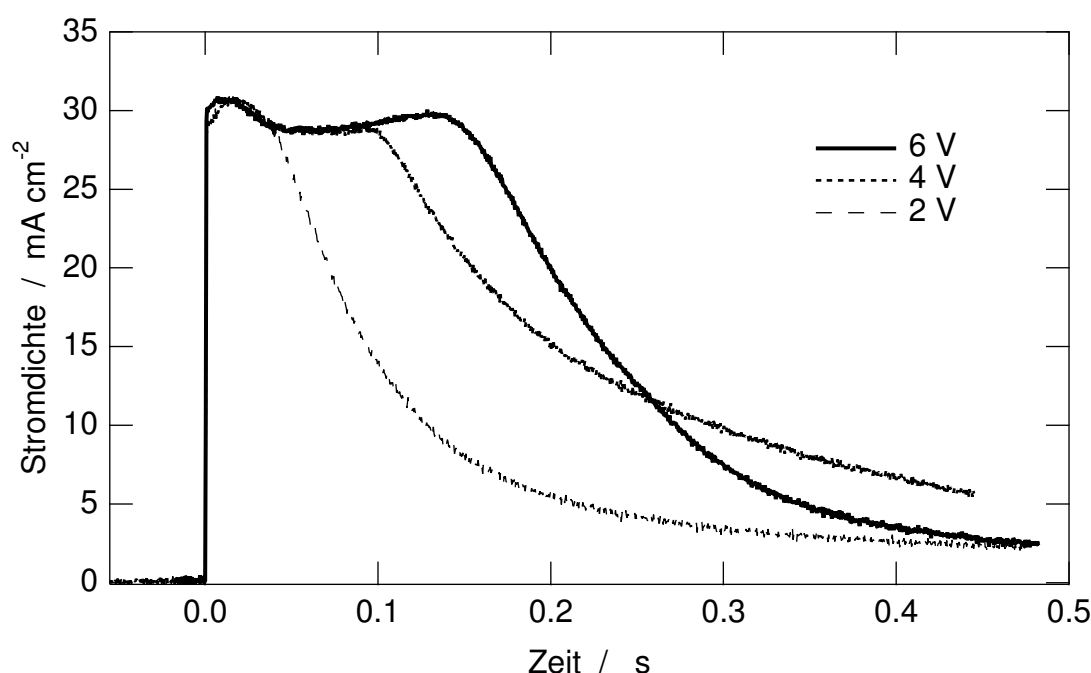


Abbildung 5.1: Initieller Strompeak in Abhängigkeit des anodischen Potentials. n-Si(111), $N_D = 8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ in 0,1 M NH_4F , $\text{pH}=4$, Weißlicht.

Wie in Abbildung 5.1 zu sehen, steigt der Strom unmittelbar nach Anlegen des Potentials an. Auch mit der größtmöglichen Auflösung des Digitaloszilloskopes konnte keine Rampe sichtbar gemacht werden. Das Stromsignal, das das Digitaloszilloskop am Potentiostaten abgreift, erreicht in weniger als einer Mikrosekunde einen Wert nahe des Maximums. Genau so schnell, wie der Potentiostat nach Aktivierung des Potentials die vorgegebene Spannung an die Probe anlegt, antwortet das System mit einem Ladungsfluss.

Für alle drei anodischen Potentiale wird das Strommaximum von 30 mA/cm^2 einige Millisekunden nach Oxidationsbeginn erreicht. Dem Maximum folgt ein Absinken

auf ein Plateau, das bei 6 V anodischen Potentials deutlich ausgeprägt ist (bis 140 Millisekunden) und bei 4 V deutlich kürzer ist (bis etwa 100 ms). Bei 2 V ist keines mehr vorhanden, bzw. vom 40 Millisekunden breiten Maximum überlagert. Ob es sich bei dem allerersten Puls um eine Photostromvervielfachung handelt, wird später genauer untersucht (s. S. 81).

Das sich anschließende Abklingen erfolgt für alle drei Messungen in ähnlichen Zeitmaßstäben. So wird 1/e des Plateauwertes für ein anodisches Potential von 2 und 6 Volt nach rund 100 Millisekunden erreicht, wogegen bei 4 Volt 180 Millisekunden vergehen.

Wird das Abklingen mit einer Exponentialform ersten Grades angenähert,

$$f(t) = k_0 + k_1 \exp(-k_2 \cdot t) \quad ,$$

so ergeben sich für den Exponenten folgende Werte: $k_2 = 9,8 \text{ s}^{-1}$ bei einem anodischen Potential von sechs Volt, 8 s^{-1} bei vier Volt und $14,9 \text{ s}^{-1}$ bei zwei Volt. Die Unterschiede sind deutlich und zeigen für das größte Potential den mit Abstand schnellsten Abfall. Das gebildete Oxid ist für diesen Fall stärker passivierend, was zum einen an der größeren Dicke liegt, aber auch mit einer kompakteren Struktur begründet werden kann.

Zu bemerken ist die deutlich größere Stromdichte, die bei diesem Experiment im Vergleich zu den chronoamperometrischen zu Beginn der Oxidation festgestellt wird. Während jene Oszillationsmessungen ein initiales Strommaximum von 6-8 mA/cm² zeigten, ergeben sich mit der hohen Zeitauflösung Maxima um 30 mA/cm².

Initielle Oxidation in H₂O und K₂SO₄

Zu vergleichenden Messungen wurde dieselbe Probe in destilliertem Wasser ohne Elektrolyt und in 0,1 M Kaliumsulfatlösung oxidiert. Die Vorbehandlung zur Wasserstoffterminierung blieb unverändert. Auch diese Lösungen wurden durch Zugabe von Schwefelsäure auf pH=4 eingestellt. Beide Lösungen enthielten keine Fluor-Ionen.

Bei den Messungen in K₂SO₄ wurde ebenfalls ein Plateau beobachtet, dessen Breite wie in NH₄F vom anodischen Potential abhängt (s. Abb. 5.2, rechts). Hier ist es auch noch bei +2 V zu erkennen, da kein initiales Maximum überlagert ist, sondern

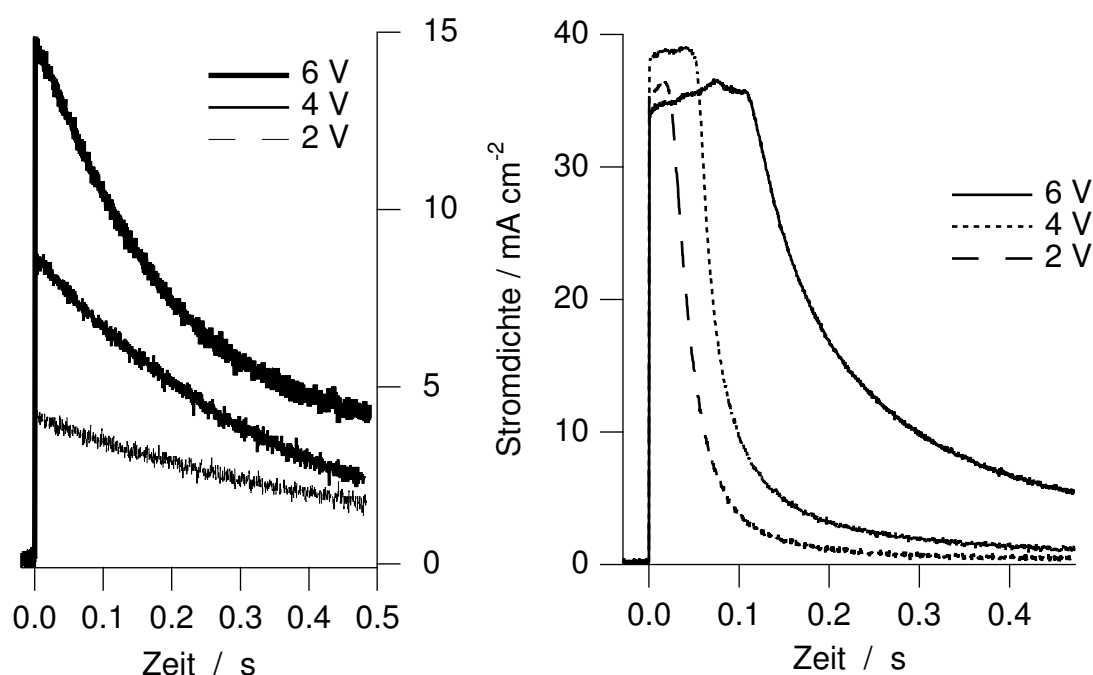


Abbildung 5.2: Initiale Stromantwort in H₂O (links) und 0,1M K₂SO₄ (rechts).

direkt der Plateauwert erreicht wird. Auffallend ist das sehr schnelle Abklingen des Stromes bei +4 und +2 V, sowie der für alle Potentiale fast gleiche Höchstwert.

Für die Experimente in destilliertem Wasser sind weder ein Anfangspuls noch ein Plateau zu erkennen (s. Abb. 5.2, links). Der Strom springt auf einen vergleichsweise niedrigen Wert (knapp halb so groß wie in NH₄F) bei Anlegen des Potentials und klingt sofort ab. Der Startwert ist dabei nahezu proportional zum angelegten anodischen Potential. Erstaunlich ist, dass überhaupt ein solch deutlicher Stromfluss zu erkennen ist, da in destilliertem Wasser keine Fluor-Ionen vorhanden sind. Eine Silizium-Auflösung kann also nicht stattfinden, wohl aber eine Oxidation der wasserstoffterminierten Oberfläche.

Aus diesem Grund sind wasserstoffterminierte Oberflächen nur begrenzt lagerbar. Allein die Luftfeuchtigkeit reicht aus, eine Oxidschicht wachsen zu lassen. In destilliertem Wasser läuft dieser Prozess noch schneller ab. Zur Oxidation reicht offensichtlich die Präsenz von H⁺- und OH⁻-Ionen aus.

Anfangsverhalten bei 1000 und 250 Wm⁻²

Um zu klären, welchen Einfluss die Beleuchtungsintensität auf den initiellen Strompuls hat, wurden auch Messungen mit nur 250 Wm⁻² durchgeführt. Dazu wurde die Strahlung mit einem Graufilter abgeschwächt, was die spektrale Verteilung der Beleuchtung unverändert lässt.

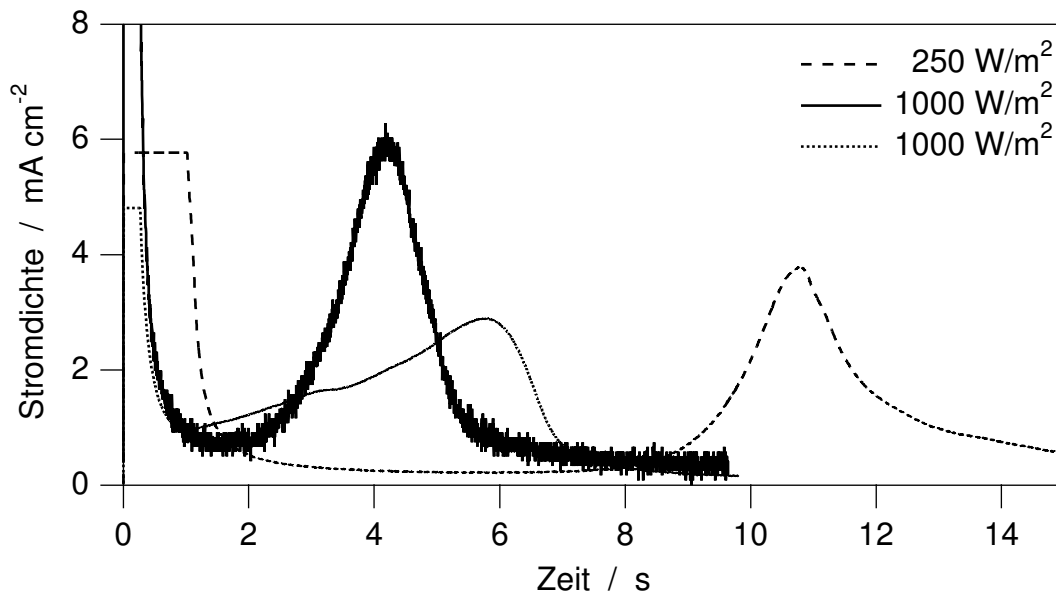


Abbildung 5.3: Initieller Strom bei unterschiedlich intensiver Beleuchtung. n-Si (111) mit $N_D = 8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ in 0,1 M NH_4F , pH= 4.

In Abbildung 5.3 sind zwei Stromkurven bei 1000 Wm⁻² einer bei 250 Wm⁻² gegenübergestellt. Es ist nicht möglich, aus dieser Grafik eine Abhängigkeit der Stromantwort von der Einstrahlungsintensität abzuleiten. Zwar zeigt der Strom bei verringerter Einstrahlung ein kleineres, aus mehreren Komponenten zusammengesetztes erstes Oszillationsmaximum; doch allein die Schwankung der Stromantworten bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen liegt in der gleichen Größenordnung. Allerdings liegt der Zeitpunkt dieses ersten Oszillationsmaximums deutlich später für die geringere Beleuchtungsintensität.

Der initielle Peak, der aufgrund der Messeinstellungen nur ansatzweise zu erkennen ist, unterscheidet sich dagegen deutlich: bei geringerer Einstrahlung weist er eine etwa 2,5-fache Breite auf.

Einfluss der Einschaltzeit des Potentials

Ein weiterer möglicher Einfluss auf die initiale Stromantwort der Probe liegt in dem zeitlichen Ablauf des Experiments. Nach der Wasserstoffterminierung mit dem mehrstufigen Bitzer-Verfahren wird die Probe Oszillationsbedingungen ausgesetzt. Dabei wird zunächst das Licht und direkt anschließend das Potential eingeschaltet. Da die Pause zwischen Beginn der Beleuchtung und Anlegen des Potentials nicht automatisiert und deshalb nicht konstant war (sie wurde immer möglichst kurz gehalten), wurde sie in einer Versuchsreihe variiert. Die übrigen Parameter blieben unverändert: 0,1 M NH_4F -Lösung mit $\text{pH}=4$, $\Phi_{h\nu} = 1000 \text{ Wm}^{-2}$, $U = +6 \text{ V}$.

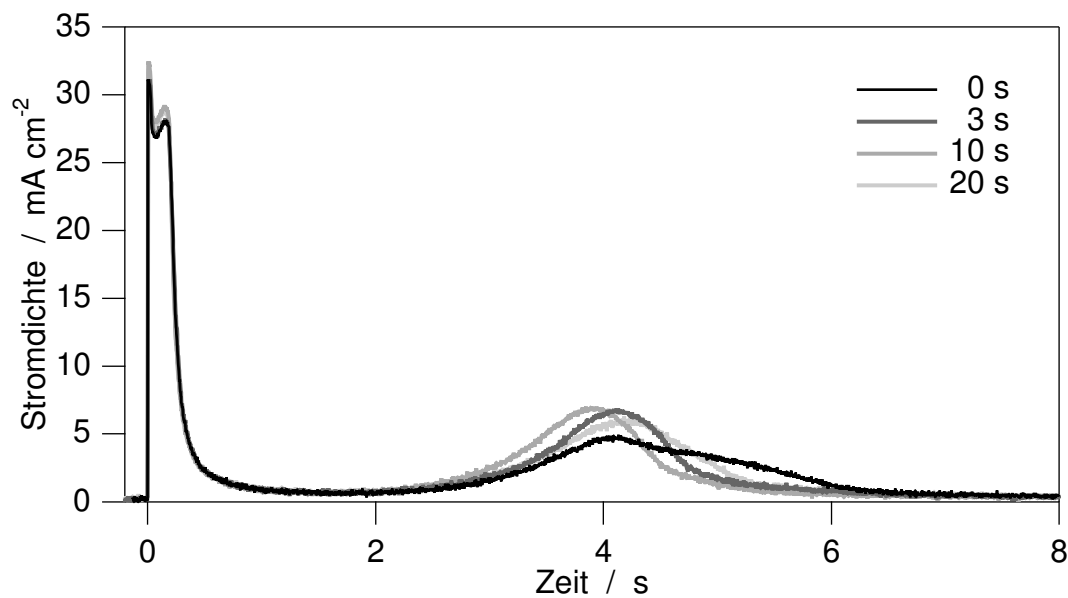


Abbildung 5.4: Initieller Strompuls nach unterschiedlicher Wartezeit zwischen Einschalten der Beleuchtung und Anlegen des Potentials. n-Si (111) mit $N_D = 8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ in 0,1 M NH_4F , $\text{pH}=4$.

In Abbildung 5.4 sind die initiellen Stromantworten bei unterschiedlichen Wartezeiten zwischen Beleuchtungsbeginn und Spannungsanlegung dargestellt. Die Kurven zeigen eine so große Übereinstimmung, dass der Einfluss der Wartezeit im Rahmen der relevanten Zeitspannen als bedeutungslos bezeichnet werden kann. Für alle vier Messungen sind sowohl Gestalt als auch Höhe des initiellen Pulses fast gleich, wobei das ansteigende Plateau in dieser zeitlich gestauchten Darstellung als zweiter Puls direkt nach dem ersten zu erkennen ist. Das Abklingen erfolgt gleich schnell und für alle Messungen ist ein erstes Signal der Stromoszillationen ca. vier Sekunden nach Anlegen des Potentials zu erkennen.

Die Tatsache, dass die H-terminierte Probe einige Sekunden im Elektrolyten ohne angelegtes Potential einem Photonenfluss ausgesetzt ist, hat also keinerlei Effekt für diese Experimente. Da der initiale Puls als erster Oxidationsschritt ein Indiz für die Ausgangssituation ist, darf gefolgert werden, dass die H-Terminierung der Probe erhalten bleibt. Es finden keine relevanten Veränderungen der Oberfläche statt.

Untersuchung auf Photostromvervielfachung

Zu Beginn dieser Messreihe tauchte die Frage nach einer Photostromvervielfachung auf, wie sie in ähnlichen Experimenten des öfteren beobachtet wurde [stu90]. Dies ist gerade bei der tetravalenten Oxidation von n-Si der Fall: falls die Auflösungsreaktion mit einem Loch und drei Elektronen pro Silizium-Atom erfolgt, werden vier mal so viele Ladungsträger bei der Strommessung registriert, wie Löcher generiert wurden.

Dazu wurde die Probe mit einem HeNe-Laser angeregt und die Quantenausbeute abgeschätzt. Alle anderen Versuchsparameter blieben unverändert: n-Si(111) mittlerer Dotierung ($8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), Wasserstoffterminierung mit dem dreistufigen Verfahren, 0,1M NH_4F -Lösung mit pH=4 als Elektrolyt, anodisches Potential von +6 V bezogen auf SCE.

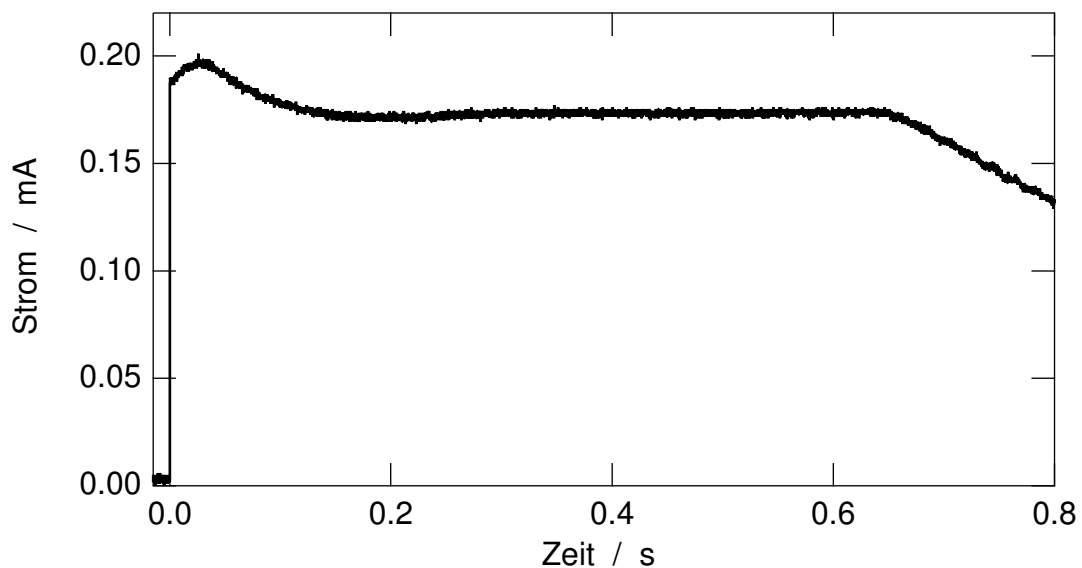


Abbildung 5.5: Initieller Strompuls zur Bestimmung der Quantenausbeute

Der eingesetzte HeNe-Laser besitzt eine gemessene Strahlungsleistung von 0,49 mW. Mit der Wellenlänge von $\lambda = 632 \text{ nm}$, was einer Energie von $3,14 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ pro Photon

entspricht, ergibt sich ein Photonenfluss von $1,56 \cdot 10^{15}$ Photonen pro Sekunde. Dieser Photonenfluss wird auf die Probe eingestrahlt, wobei ein Teil davon durch Reflexion beim Eintritt in die elektrochemische Zelle sowie beim am Übergang vom Elektrolyten in die Probe verloren geht. Mit der Vereinfachung, dass der Brechungsindex n die Wurzel aus der Dielektrizitätskonstanten ist und für den Reflexionskoeffizienten R gilt: $R = (1 - n)^2 / (1 + n)^2$, ergeben sich folgende Verluste: an der Grenzfläche Luft–Glas mit $n_L = 1$ und $n_G = 1,50$ etwa 4%; am Übergang Glas–Wasser mit n_G und $n_W = 1,33$ weitere 0,4% und beim Eintritt von der wässrigen Lösung in die Probe 19,7% ($n_{Si} = 3,45$). Zusammen ergibt das eine Transmission von 76,8%. (Die rechnerische Behandlung der wässrigen Lösung als Wasser ist angesichts der geringen Molarität und Farblosigkeit gerechtfertigt.) Damit bestimmt sich der in die Probe eindringende Photonenfluss auf $1,20 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Bei einer Quantenausbeute von eins, also *einem* generierten Elektronen-Loch-Paar pro Photon, entspricht dies einem Strom von 0,192 mA.

Die in Abbildung 5.5 zu sehende Messung des initiellen Strompeaks zeigt einen Maximalwert des anodischen Stromes von 0,197 mA, der auf einen konstanten Wert um 0,17 mA abklingt. Für das Maximum scheint die Quantenausbeute geringfügig größer als eins zu sein. Sie liegt aber im Bereich des Fehlers, der bei der Bestimmung der Photonenflussdichte, der etwas zu gering errechneten Transmission (keine Mehrfachreflexion) und dem verrauschten Stromsignal zu berücksichtigen ist.

Solch ein erster Strompuls, der nach typischerweise 50 Mikrosekunden abgeklungen ist, war nur für NH_4F -haltige Elektrolyten zu beobachten. In Kaliumsulfat oder Wasser sind keine solchen zusätzlichen Beiträge messbar.

Diskussion

Im Folgenden wird versucht, die experimentellen Beobachtungen im Rahmen des Grzanna-Modells qualitativ zu erklären.

Ausgehend von einer oxidfreien, mit Wasserstoff terminierten Silizium-Oberfläche befinden sich alle Dickenoszillatoren an ihrem Startpunkt. Werden Oszillationsbedingungen vorgegeben, können alle Oszillatoren gleichzeitig starten. Der begleitende Ladungsfluss ist ein vielfacher, synchronisierter Elementarstrompuls. Dies kann den gemessenen initiellen Strompuls erklären, der mit einer Stromdichte von 30 mA/cm^2 die bisher dokumentierten Werte um ein Vielfaches übertrifft [lew97]. Jene wurden mit einer deutlich geringeren Zeitauflösung gemessen und konnten deshalb die

tatsächliche Größe dieser Startpulse nicht erfassen.

Nur bei der initiellen Oxidation ist eine solch vollkommene Synchronisation der gesamten Probenoberfläche gegeben. Theoretisch können alle an die Oberfläche gebundenen Wasserstoffatome gleichzeitig gegen OH^- -Ionen ausgetauscht werden. Dabei wird eine Ladungsmenge von $256 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ umgesetzt, da jedes der $8 \cdot 10^{14}$ Grenzflächen-Atome pro Quadratcentimeter eine Bindung zu einem H-Atom besitzt (Vgl. Kristallstruktur auf Seite 7):

$$Q = 8 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{cm}^2} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C} \quad .$$

Die tatsächlich geflossene Ladungsmenge ist vom Potential abhängig. Je größer dieses ist, desto dicker kann die Oxidschicht werden, ohne den Ionentransport zu unterbinden (Passivierung).

Werden aus den Graphen in Abb. 5.1 durch Integration die geflossenen Ladungsmengen bestimmt so ergeben sich folgende Werte:

1,20 mC/cm² bei 2 V, 2,92 mC/cm² bei 4 V, und 4,11 mC/cm² bei 6 V.

Diese Ladungsmengen übersteigen die in der Helmholtzschicht speicherbaren um Größenordnungen: mit der im vorigen Kapitel angenommenen Kapazität von 1 F/cm² können nur 1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pro angelegtem Volt der HH-Schicht zugerechnet werden. Die gemessenen Werte ergeben dagegen 0,6–0,74 mC/cm².

Allerdings entsprechen die oben angegebenen Werte von der Größenordnung her den Ladungsmengen, die bei den etablierten Oszillationen gemessen werden (zB. in Abb. 5.7: 13-14 mC/cm² pro Oszillationspuls bei einem Potential von 6 V). Da die Oberfläche bei dauerhafter Stromoszillation nicht mehr so glatt ist, wie die H-terminierte Ausgangsoberfläche, sind eine dickere Oxidschicht mit entsprechend größerem Ladungsfluss plausibel. Es treten mehr Risse auf, die die passivierende Wirkung der Oxidschicht beeinträchtigen.

Die zeitliche Verbreiterung der Strompulse ist ebenso durch die Veränderung der Grenzfläche zu verstehen, die sich nicht mehr in einem gleichartigen Ausgangszustand befindet.

IR-Spektroskopie der Dickenoszillationen

Wie schon aus früheren Veröffentlichungen bekannt, oszilliert auch die Dicke der Oxidschicht beim anodischen Oxidieren von Silizium während Stromoszillationen [rap95a]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit dem gleichen FTIR-Aufbau die Oxidbedeckung unter besonderer Berücksichtigung der initiellen Oxidation untersucht. Dazu wurde die Probe wiederum mit dem mehrstufigen Verfahren mit Wasserstoff terminiert und direkt anschließend Oszillationsbedingungen ausgesetzt.

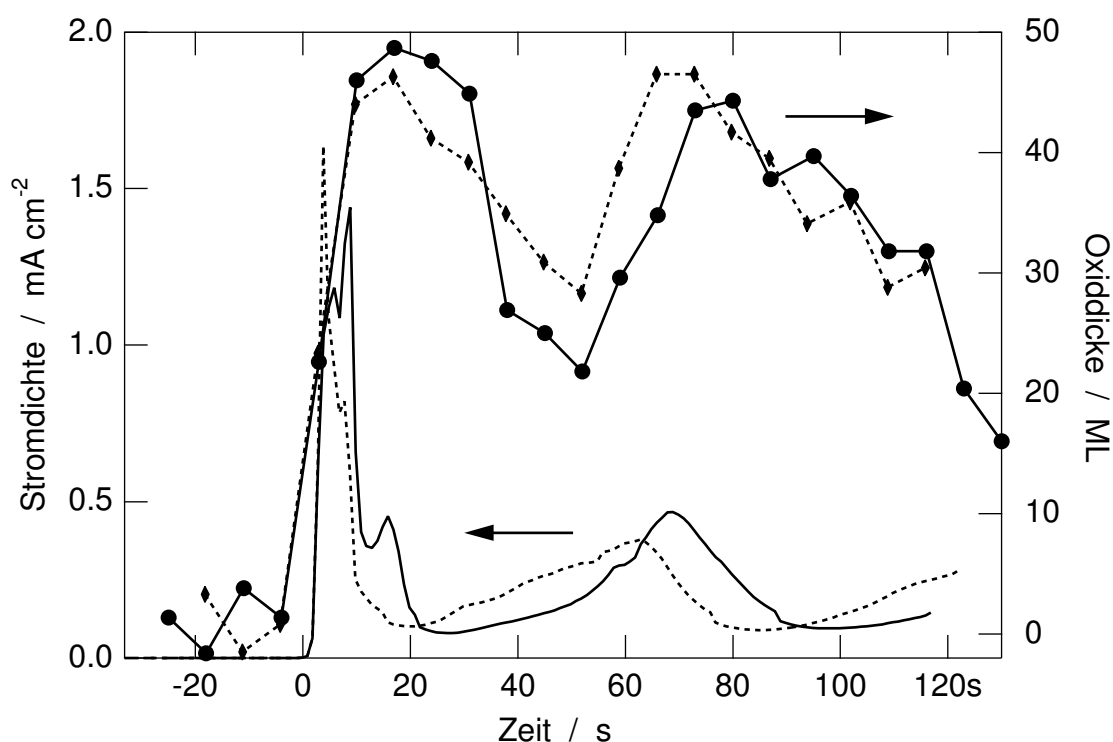


Abbildung 5.6: Anodische Oszillationen des Stromes und die aus FTIR-Spektren gewonnenen Variationen der Oxiddicke. Die durchgezogenen Kurven beziehen sich auf die Erstmessung, die gestrichelten auf eine Wiederholungsmessung.

Die Probe bestand aus einem Silizium-Halbzylinder, mit einer n-Dotierung von $N_D = 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und einer (111)-Orientierung der Stirnfläche, die die Elektrochemiezelle abgrenzt (vgl. Abb. 2.5). Zur Kalibrierung der Oxiddicke wurde die Probe in Kaliumhydrogenphthalat elektrochemisch mit definiert steigendem Potential oxidiert. Über die geflossene Ladungsmenge kann die Dicke der entstandenen Oxidschicht der Intensität des IR-Absorptionssignals zugeordnet werden [bit93, lew97].

Um den Beginn der Oxidation mit möglichst feiner zeitlichen Auflösung verfolgen zu können, wurde eine große Wiederholrate der einzelnen FTIR-Spektren angestrebt.

Mit der eingestellten spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} betrug die Messzeit pro Spektrum weniger als zwei Sekunden. Da die FTIR-Spektren trotz des gekühlten Detektors ein starkes Rauschen aufweisen, bedarf es einer Mittelung über mehrere Einzelmessungen, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu vergrößern.

In Abbildung 5.6 sind die aus den FTIR-Spektren gewonnenen Oxiddicken zusammen mit den dabei geflossenen Stromdichten dargestellt. Es wurden jeweils 4 Spektren gemittelt, was zu einer Gesamt-Messzeit von sieben Sekunden pro Spektrum führt. Eine bessere Zeitauflösung der Dickenentwicklung ist nur bei gleichzeitiger Erhöhung des Fehlers zu erhalten. Bei der benutzten Messzeit liegt der Fehler der Dickenbestimmung aufgrund des Grades des Rauschens im Spektrum bei 3-5 Monolagen.

Zunächst ist kein Oxid vorhanden, wie nach der Präparation nicht anders zu erwarten ist. Die Schwankungen vor Anlegen der Oxidationsbedingungen liegen im Rahmen der Ungenauigkeit bei der Auswertung der Dicke von SiO_2 . Sobald die Oxidationsbedingung gegeben ist und der initiale Ätzstrom steil ansteigt, bildet sich Oxid. Dessen Dicke steigt rasch auf den Maximalwert von über 40 Monolagen. Anschließend geht die Oxidbedeckung in eine Oszillation über, die phasenverschoben zu der des Stromes ist. Das zweite Bedeckungsmaximum ist breiter als das erste, entsprechend den Strommaxima. Die minimale Dicke wird im ansteigenden Ast des Stromdichtepulses erreicht und die maximale Dicke nach dem Ende des Strompulses. Dies stimmt mit früheren Messungen überein: da die Stromdichte ein Maß für die Oxidation von Silizium ist, wächst das Oxid bei großer Stromdichte am schnellsten. Deshalb wird die maximale Oxiddicke nach dem Strommaximum erreicht, und zwar genau dann, wenn die sinkende Oxidbildungsrate von der konstanten Rate der Oxidauflösung „eingeholt“ wird. Entsprechend ist die Oxiddicke am geringsten, wenn die Oxidbildung die Oxidauflösung aus der anderen Richtung erreicht [rap95a].

Wenn das anodische Potential abgeschaltet wird (bei etwa 120 Sekunden) sinkt die Oxiddicke deutlich ab. Dieses Verhalten wurde auch bei wiederholten Durchführungen des Experimentes bestätigt und verdeutlicht den stromlosen Ätzprozess von Siliziumdioxid, was ohne Oxidationsbedingung zu einer Verringerung der Gesamtdicke führt.

Durch die Limitierung der Zeitauflösung gelingt es mit diesem FTIR-Aufbau nicht, die initiale Oxidation zeitlich feiner als dargestellt aufzunehmen. Wie der Anstieg der Oxiddicke genau erfolgt kann daraus nicht geschlossen werden. Auch dieser Mess-

methode liegt eine räumliche Mittelung über die ganze Breite des Strahlungsfleckes zugrunde, so dass nicht auf das tatsächliche Dickenwachstum der einzelnen Domänen geschlossen werden kann. Unter der Annahme, dass die Domänen nicht alle gleichzeitig oxidieren, wie sie das vorgestellte Modell macht, müssen die zuerst oxidierenden Bereiche noch viel schneller und dicker wachsen.

Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf die fast instantane Oxidbildung von 40 Monolagen SiO_2 erstaunlich. Innerhalb weniger Sekunden wird aus dem H-terminierten Si-Kristall ein mit einer dicken Oxidschicht passivierter.

Vergleich mit XPS-Messungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Messungen mit XPS durchgeführt, bei denen der Oxidationsgrad der Siliziumatome und somit deren Bindungsverhältnisse bestimmt werden konnten. Über eine Analyse der Signalhöhen, die Silizium der Oxidationsstufe null und +4 zugeordnet werden können, wird auf die Bedeckung der Oberfläche geschlossen.

Die Bindungsenergien der untersuchten Rumpfelektronen betragen [him88, mou92]:

Linie	Si 2p	Si 2p ¹⁺	Si 2p ²⁺	Si 2p ³⁺	Si 2p ⁴⁺	F 1s	O 1s	C 1s
E_b bzw. ΔE in eV	99,8	0,95	1,75	2,5	3,9	684,9	531,6	284,5

In Abbildung 5.7 sind drei Spektren der selben Probe zu sehen, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Stromoszillation unterbrochen wurden: vor dem Anstieg zu einem Strommaximum (Anstieg), direkt nach Erreichen eines Maximums (Maximum) und gegen Ende des Abklingens (Abfall).

Die Bindungsenergie der Signale beträgt 99,15 eV für Silizium 2p und 104,1 eV für Si^{4+} . Gegenüber dem obigen Literaturwert von 3,9 eV ist die Differenz zwischen den beiden Signalen mit 4,95 eV sehr groß. Andere Autoren geben für den Abstand von Si^0 zu Si^{4+} etwa 4 eV an [kei99]. Allerdings beziehen sich die Literaturwerte nicht auf elektrochemisch hergestellte Oxide, die eine größere Energiedifferenz aufweisen. Aggour hatte bei einem ähnlichen Experiment sogar einen Abstand von 5,3 eV gemessen [agg94]. Dies wird durch einen Gehalt von SiF_x und SiOF im elektrochemischen Oxid erklärt.

Zur Bestimmung der Signalintensitäten wurden die Kurven nach einem Untergrundabzug mit sogenannten Gauß-Lorentz-Dubletts angenähert. Diese Näherungskurven

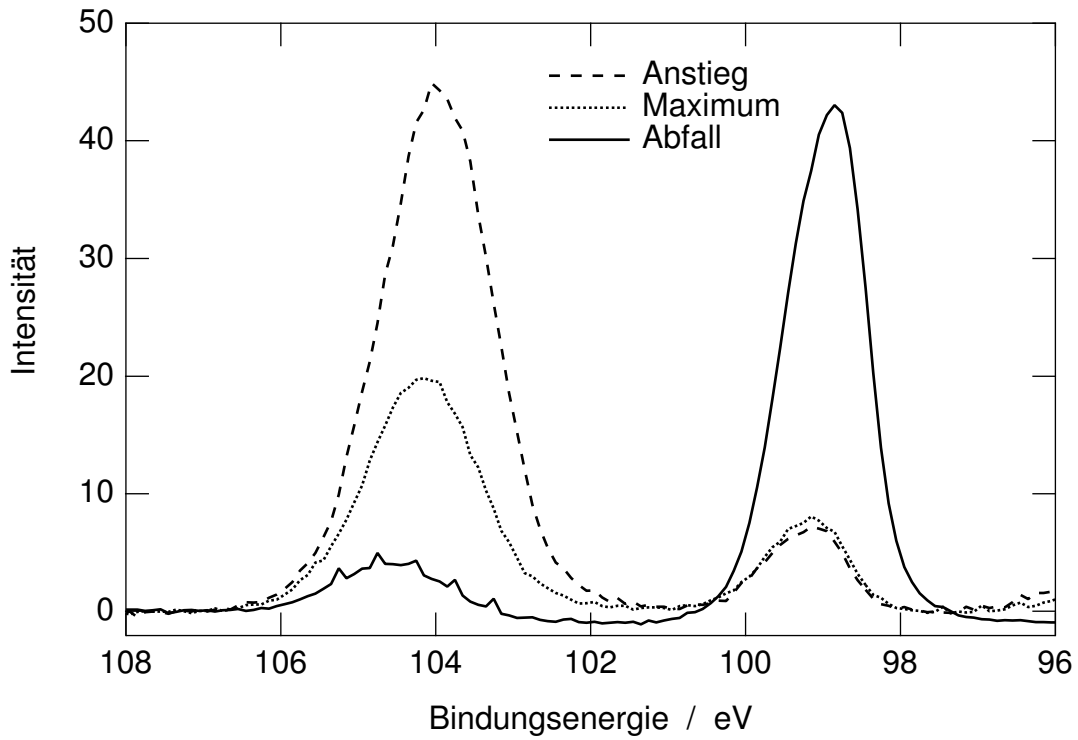


Abbildung 5.7: XPS-Kurven von n-Si(111), Abbruch der Oszillationsbedingungen zu verschiedenen Zeitpunkten bezüglich eines Strommaximums.

wurden integriert und die erhaltenen Werte in Abbildung 5.8 aufgetragen.

Aus dem Verhältnis der Signalintensitäten lassen sich die jeweiligen Oxiddicken bestimmen. Unter der Annahme, dass der Siliziumkristall von einer gleichmäßigen Oxidschicht der Dicke d bedeckt ist, gilt für die Intensität des Siliziumoxidpulses:

$$I_{Ox} = \int_0^d i_{Ox,0} e^{-\frac{x}{\lambda_{Ox}}} dx \quad . \quad (5.1)$$

Mit der freien Weglänge λ_{Ox} und der Elektronenintensität pro Dickenelement $i_{Ox,0}$. Für die Intensität des Pulses von Silizium gilt:

$$I_{Si} = \left[\int_0^\infty i_{Si,0} e^{-\frac{x}{\lambda_{Si}}} dx \right] \cdot e^{-\frac{d}{\lambda_{Ox}}} \quad , \quad (5.2)$$

da alle Elektronen aus dem Si-Kristall in der Oxidschicht gestreut werden können und deshalb gedämpft werden. Aus den Gleichungen 5.1 und 5.2 ergibt sich für die Schichtdicke d :

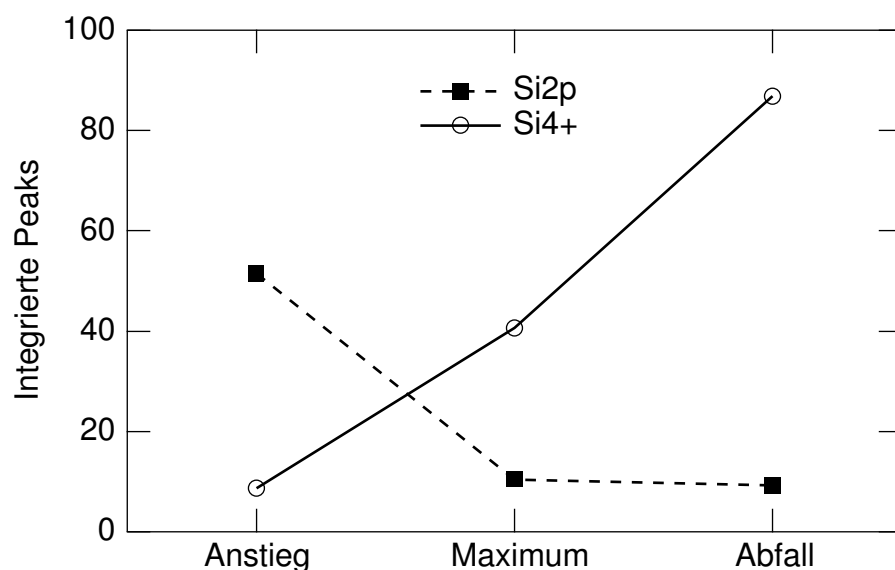


Abbildung 5.8: Integrierte Signalintensitäten der angenäherten Si2p XPS-Linien.

$$d = \lambda_{Ox} \ln \left(\frac{I_{Ox} \cdot i_{Si,0}}{I_{Si} \cdot i_{Ox,0}} + 1 \right) .$$

Der Term $\frac{i_{Si,0}}{i_{Ox,0}}$ wird auch Sensitivitätsfaktor genannt. Er gibt das Verhältnis der Si-Signalintensitäten an und berücksichtigt die unterschiedliche Dichte der Silizium-Atome in einem Silizium-Kristall und in SiO_2 . Dieser Wert liegt in erster Näherung bei drei, da SiO_2 nur zu einem Drittel aus Si-Atomen aufgebaut ist. In der Literatur werden allerdings experimentelle Werte von 1,2 genannt [hoc88]. Ebenso sind die Literaturwerte für λ_{Ox} mit 3,8 nm deutlich anders als die aus Abb. 2.3 abzulesenden 3,26 nm für anorganische Verbindungen [lew00]. Die Abweichungen der Literaturwerte von der recht groben Theorie heben sich zum Teil wieder auf, da sie sich in die entgegengesetzte Richtung auswirken.

Für die aus den XPS-Daten gewonnenen integralen Intensitäten der angenäherten Kurven lassen sich mit den Literaturwerten für λ_{Ox} und $\frac{i_{Si,0}}{i_{Ox,0}}$ folgende Dicken der Oxidschicht errechnen:

	I_{Ox}	I_{Si}	d
Anstieg	6.214	54.377	0,49 nm
Maximum	36.503	10.280	6,3 nm
Abfall	80.445	9.140	9,3 nm

Es zeigt sich, dass die Oxidbedeckung mit einem Oszillationspuls der Stromdichte

zunimmt und in der Zeitspanne relativen Minimums schrumpft. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der FTIR-Messungen. Durch die inhomogene Struktur von SiO_2 lassen sich Monolagen nicht in Schichtdicken umrechnen, aber die Größenordnung der Maximalwerte ist die gleiche. Allerdings schrumpft bei den FTIR-Messungen die Oxiddicke bis zum Stromanstieg nur auf etwa ein Drittel des Maximalwertes, wogegen sie bei den XPS-Messungen nur noch 5% des Maximalwertes beträgt.

Neben den Signalen von Siliziumelektronen wurden auch die von Fluorelektronen untersucht. Dabei ist aufgrund der Messbedingung jedoch nur eine qualitative Auswertung möglich. In der Tabelle sind Ergebnisse der angenäherten Kurven —diesmal einzelne Gauß-Lorentz-Kurven— aufgelistet:

	Anstieg		Maximum		Abfall		
E_{bind}	686,4	686,9	685,7	687,6	686,0	687,5	688,25
rel. Int.	1	0,28	1	6,18	1	12,3	0,53
HWB	1,68	3,16	6,11	2,13	4,21	2,16	2,64

Der Zahlenwert für F 1s des XPS-Handbuches beträgt 684,9 eV [mou92], was mit den gemessenen Werten nicht übereinstimmt. Im Gegensatz zu diesem Werte hat Fukidomo für Silizium-Oberflächen in elektrochemischen Systemen mit pH kleiner sieben für das F 1s-Signal etwa 687 eV gefunden [fuk97], was den gemessenen Energien deutlich näher kommt. Andere Autoren berichten von SiF_4 -Signalen bei 686,5 eV [chu80], SiF_2 bei 685,8 eV [chu80] sowie OSiF bei 688,5 eV [kas91].

Es lässt sich aus den gemessenen Werten schließen, dass zu Beginn eines Oszillationspulses nur sehr wenig Fluor nachzuweisen ist und sich dieses Signal parallel zum Wachstum der Oxidschicht vergrößert.

Diskussion

Das Ergebnis der FTIR-Messungen ist konsistent mit früheren, derartigen Messungen (die allerdings eine geringere Gesamtbedeckung ergaben [nas98]) und steht im Einklang mit dem physikalischen Modell des Oxidationsprozesses:

Die Kurve der Ätzstromdichte ist gleichbedeutend mit der Entstehungsrate von Siliziumoxid, da diese Reaktion mit einem Ladungstransfer verknüpft ist. Der Auflösungsprozess von SiO_2 erfolgt dagegen stromlos und findet kontinuierlich statt. Folglich wird eine minimale Oxiddicke unmittelbar vor einem Strommaximum erwartet und eine maximale Bedeckung im Abfall der Stromkurve. Wo genau, hängt von der

Auflösungsrate ab. Für eine geringe Rate bedeutet schon ein leichter Stromanstieg ein Nettowachstum der Oxiddicke, da die Oxidbildung die Oxidauflösung bereits übertrifft. Das Maximum der Oxiddicke wird entsprechend spät im abklingenden Zweig des Strompulses erreicht. Für hohe Auflösungsraten ergibt sich erst bei größeren Strömen ein Dickenwachstum, welches umso früher wieder beendet ist. Für einen solchen Fall ist mit einem deutlich schmaleren Anstieg zu rechnen als im Falle niedriger Oxidätzraten.

5.2 Einfluss von Dotierung und Belichtung auf nachfolgende Oszillationen

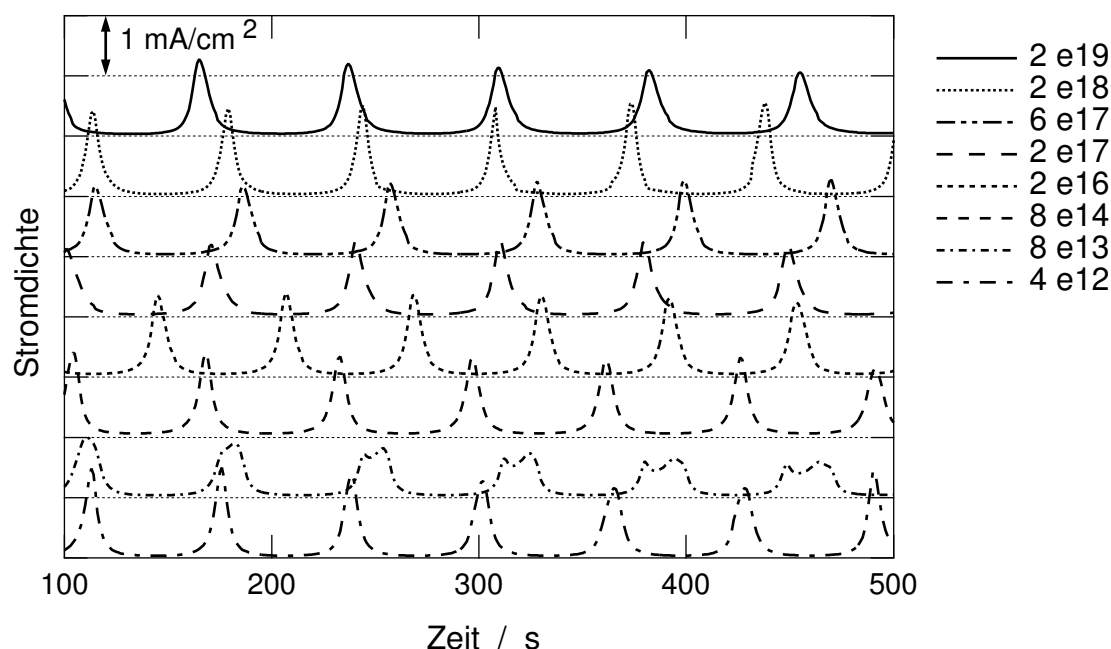


Abbildung 5.9: Oszillationen des anodischen Ätzstromes bei n-Si (111) mit Beleuchtung; Dotierkonzentration wie angegeben in Anzahl pro cm^3 . Alle Versuche bei +6 V in 0,1 M NH_4F , pH=4,0.

Nach dem initiellen Strommaximum bilden sich unter entsprechenden Bedingungen dauerhafte Oszillationen des anodischen Ätzstromes heraus. Im Folgenden werden chronoamperometrisch aufgenommene Kurven für n-Silizium verschiedener Dotierkonzentrationen mit und ohne Beleuchtung gegenübergestellt. Der Elektrolyt bestand aus einer 0,1 molaren NH_4F -Lösung bei pH=4,0.

Die Oszillationen bei Beleuchtung (1000 Wm^{-2}) zeigen für alle Dotierkonzentra-

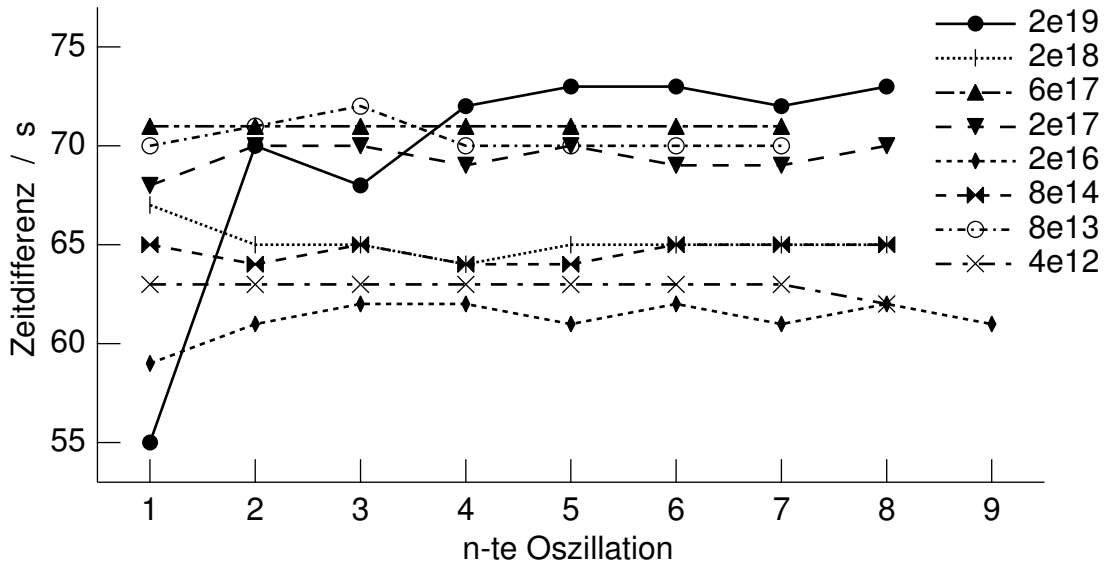


Abbildung 5.10: Zeitliche Differenz der Oszillationsmaxima für die in Abbildung 5.9 gezeigten Messungen (Dotierkonzentration angegeben in cm^{-3}).

tionen eine ähnliche Gestalt (Abb. 5.9). Sowohl die Zeitkonstante des Auftretens der Maxima als auch deren absolute Höhe sowie das Signal-Rausch-Verhältnis sind nahezu gleich. Die Dämpfung ist bei allen Kurven sehr gering – zumindest im aufgenommenen Zeitraum von 600 Sekunden, von dem ein Ausschnitt dargestellt ist. Dass die Oszillationen auch über mehrere Stunden stabil sein können, haben vorangehende Arbeiten gezeigt [agg94]. Für die Dotierkonzentration von $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ist Desynchronisation der Oszillation zu erkennen: der Strompuls spaltet sich in ein Doppelmaximum auf. Insgesamt hat der Grad der Dotierung keinen Einfluss auf die Oszillation des Ätzstromes von n-Si bei Beleuchtung. Die Wachstums- und Auflösungsrate des Oxids, welche für die Oszillationen verantwortlich sind, werden nicht durch die Dotierkonzentration beeinflusst.

Die Entwicklung der Zeitkonstanten der Oszillation ist in Abb. 5.10 mit den aus Abb. 5.9 gewonnenen Werten veranschaulicht. Einige Proben zeigen eine perfekte Konstanz der Zeitspanne zwischen aufeinander folgenden Strommaxima ($6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$). Es ist keine systematische Zuordnung der Dotierung zu den Zeitkonstanten zu erkennen. Die unterschiedlichen Werte sind vielmehr einem leicht unterschiedlichen pH-Wert zuzuschreiben, der einen Fehler von zumindest 0,05 aufweisen kann (siehe Abschnitt 2.2).

Die Probe der Dotierkonzentration $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, die eine Oszillation mit einem Dop-

pelmaximum ausbildete, zeigt eine Aufspaltung der Zeitkonstanten: zunächst weisen die Einfachmaxima eine Zeitdifferenz von 70 und 71 Sekunden auf. Nach der Teilung beträgt der Abstand der jeweils ersten Höchstwerte 67 bis 69 Sekunden, der der zweiten konstant 70 Sekunden. Die in der Abbildung 5.10 aufgetragenen Werte beziehen sich auf die zweiten Maxima, die die größere Ladungsmenge umfassen. Die beiden Teile des Maximums oszillieren also mit unterschiedlichen Zeitkonstanten und werden deshalb immer weiter auseinander laufen. Erstaunlicherweise ist die Zeitkonstante des zweiten Teils die gleiche wie die des noch gemeinsamen Maximums. Es spaltet sich demnach nur eine Oszillation höherer Frequenz ab, wogegen die Hauptfrequenz konstant bleibt. Auch das Amplitudenverhältnis stützt diese Interpretation. Während der zweite Teil des Doppelmaximums eine nur wenig verringerte Intensität besitzt, hat der erste Teil nur einen Bruchteil davon.

Im Dunkeln dagegen zeigen nur höher dotierte Proben eine Oszillation des Stromflusses während der Oxidation (Abb. 5.11). Für $N_D = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ist eine Stromoszillation zu erkennen, die allerdings noch nicht so ausgeprägt ist, wie die der Oszillationen im beleuchteten Fall. Bei der Probe mit $2 \cdot 10^{19}$ Dotieratomen pro cm^3 ist kein Unterschied zwischen dem unbeleuchteten und dem beleuchteten Experiment zu sehen.

Bei genauerer Betrachtung lassen sich auch für die geringeren Dotierungen schon schwache Stromoszillationen ausmachen. Die Vergrößerung der Abszissen lässt schon bei einer Dotierung von $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ eine ganz schwache Oszillation erkennen.

Für p-dotiertes Silizium dagegen unterscheiden sich die chronoamperometrischen Aufnahmen im Dunkeln nicht von solchen mit Beleuchtung; sie lassen auch keine Abhängigkeit von der Dotierkonzentration erkennen. Für alle untersuchten Dotierungen ergeben sich die gleichen Stromoszillationen bei der anodischen Oxidation. Dieses Ergebnis ist analog zu den Voltammogrammen in Abschnitt 4.1.

Aus vorangehenden Arbeiten sind die Charakteristika der Oszillation bei anodischer Oxidation von Silizium bekannt [lew93, agg94]:

- die Zeitkonstante ΔT der Oszillation nimmt mit steigendem pH-Wert des Elektrolyten zu;
- die Konstanz der Maxima wird vor allem durch einen Verbrauch der Lösung limitiert, was zu einer Dämpfung der Maxima sowie einem Anstieg der Zeitkonstante führt;

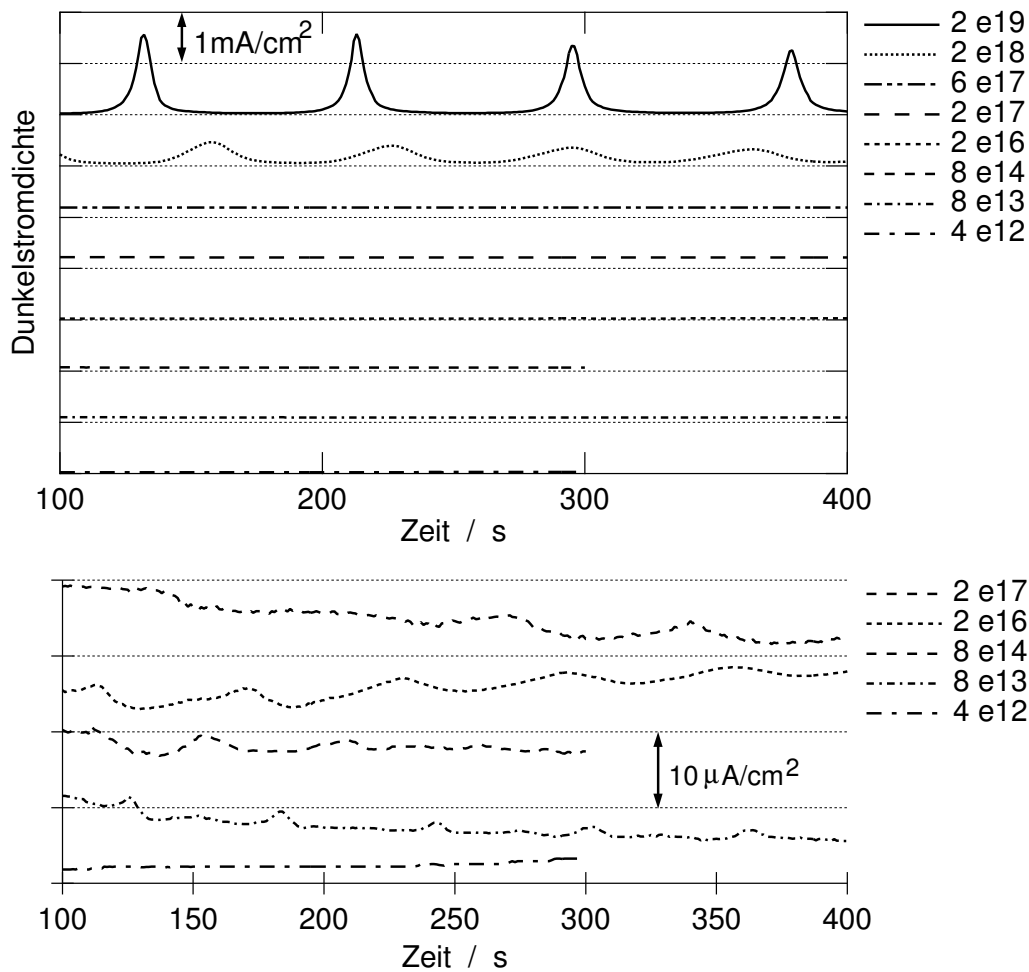


Abbildung 5.11: Experimentelle Bedingungen wie bei der vorherigen Abbildung, jedoch ohne Beleuchtung. Die untere Abbildung ist eine Vergrößerung der niedrigeren Dotierungen (Dotierkonzentration wie angegeben in cm⁻³).

- das Peak-Minimum-Verhältnis (die Intensität) ist für bestimmte Versuchsbedingungen typisch: so zeigen ungedämpfte Oszillationen eine große Intensität, gedämpfte Oszillationen weisen ein Peak-Minimum-Verhältnis kleiner zwei auf;
- zunächst geteilte Maxima werden synchronisiert zu ungeteilten (Doppelpulse verschmelzen zu einfachen).

Für **verschiedene Kristallorientierungen** der Silizium-Proben ist ebenfalls kein Unterschied der Stromoszillationen auszumachen (Abb. 5.12). Alle drei chronoamperometrischen Kurven zeigen eine gedämpfte Oszillation mit Zeitkonstanten um 25 s für pH=3,4 (und entsprechend um 150 s bei pH=4,2). Für (111)-orientiertes Silizium liegt sie bei 24,0 Sekunden, für (100)-orientiertes bei 25,4, und für (113)-

orientiertes bei 24,5 Sekunden. Es ist also von geringer Bedeutung, wie die einzelnen Silizium-Atome an der Grenzfläche ausgerichtet sind. Da eine (113)-Grenzfläche eine gestufte (111)-Ebene darstellt, sozusagen eine von (100)-Kanten durchbrochene, ist es passend, dass die Zeitkonstante für die (113)-orientierte Probe zwischen der von (111)- und (100)-orientierten liegt. Allerdings ist die Dämpfung der (113)-orientierten größer als die der anderen beiden Probe. Weder auf die Reaktionsgeschwindigkeit noch den Synchronisationsprozess hat die Kristallorientierung einen Einfluss.

Auf die Ausrichtung der Bindungen der Grenzflächenatome bezüglich der Oberflächenebene wurde in Abschnitt 1.1 eingegangen.

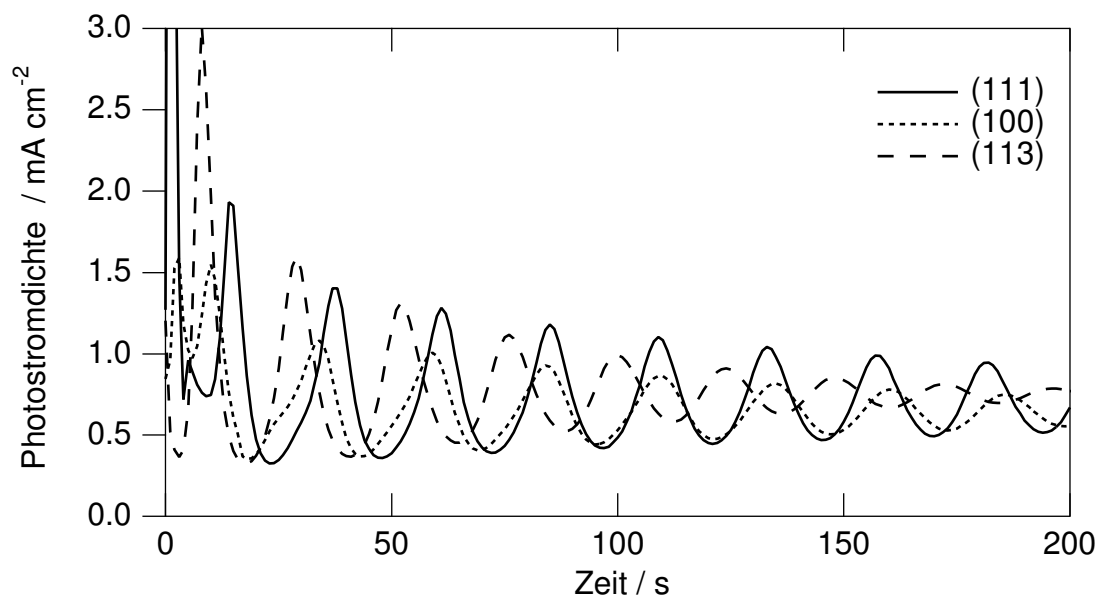


Abbildung 5.12: Gedämpfte Stromoszillationen unter Variation der Orientierung. Alle Messungen in 0,1M NH_4F , $\text{pH}=3,4$.

Die (113)-orientierte Probe besaß eine deutlich höhere Dotierung ($2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) als die (111)- und (100)-orientierten ($8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), was aber für diese Messungen unerheblich ist, wie Abb. 5.9 zeigte. Unterschiede der Dotierkonzentration über mehrere Größenordnungen haben keinen Einfluss auf die Oszillationen unter Belichtung.

Wird dagegen der **pH-Wert** des Elektrolyten durch Zugabe von Schwefelsäure variiert, zeigen die Stromoszillationen eine starke Veränderung der Zeitkonstante (Abb. 5.13). Dieser schon bekannte Effekt wird ergänzt durch das Wissen, dass Stromoszillationen nur für pH-Werte zwischen 2,5 und 5 zu finden sind [agg94]. Bei *niedrigeren*

pH-Werten ist ein konstanter Ätzstrom zu beobachten, da die Oxidauflösung schneller als die Oxidbildung ist. Bei *höheren pH-Werten* erfolgt das Ätzen so langsam, dass es zu keiner Synchronisation der einzelnen Oszillatoren kommt.

Wenn man das in Abschnitt 1.3.2 beschriebene Modell von Grzanna u.a. heranzieht, lässt sich das fehlende Oszillationsverhalten wie folgt beschreiben: Für sehr saure Elektrolyten können die Dickenoszillatoren kein Oxid mehr ausbilden. Sie bleiben an ihrem unteren Umkehrpunkt. Jegliches gebildete Oxid wird sofort aufgelöst. Der Elementarstrompuls ist eine Konstante, da keine Oxidschicht passivierend wirkt. Sämtliche Reaktanden können die Grenzfläche ungehindert erreichen und stehen für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung.

Für Elektrolyten mit einem pH-Wert größer als 5 ist das Modell nicht mehr anwendbar, da es durch die sehr kleine Reaktionskinetik nicht zu einer abwechselnden Bedeckung durch porenreiches und massives Oxid kommt. Dieser beständige Wechsel, der die Grundlage für das Modell ist, findet nicht mehr statt, da es zu einem stabilen Gleichgewichtszustand an der Grenzfläche kommt. Das Oxid dürfte überall ähnlich aufgebaut sein, mit einigen Kanälen, die die weitere Oxidation des kristallinen Siliziums ermöglichen. Sehr porenreiches Oxid wird mit der Zeit zu einem porenarmen Oxid werden, da nur die Poren mit der größten Feldstärke bestehen bleiben. Massives Oxid wird von den Seiten her von Poren durchsetzt werden können und da sich kein neues, massives Oxid bildet, werden die Gebiete mit massivem Oxid immer kleiner werden und schließlich verschwinden. Für neues, massives Oxid müsste porenreiches Oxid komplett in Lösung gehen können, so dass stressfreies Oxid sich neu bilden kann. Dafür sind die Auflösungsreaktionen bei pH-Werten größer als 5 zu langsam. Deshalb können bei solchen Rahmenbedingungen auch keine Elementarstrompulse mehr auftreten.

Die Dämpfung der Oszillationen kann bei diesen Experimenten nicht auf einen Verbrauch des Elektrolyten zurückgeführt werden, da ein Kreislauf mit einem Reservoir von einem Liter benutzt wurde. Offensichtlich ist der pH-Wert von 3,4 zu niedrig, um lang anhaltende Oszillationen bei den gegebenen Bedingungen beobachten zu können.

Es ist also sehr entscheidend für die Reproduktion von Messergebnissen, wie exakt der pH-Wert eingestellt ist. Schon kleinste Abweichungen um weniger als ein Zehntel einer pH-Dekade führen zu einer anderen Zeitkonstante der Oszillationen. Damit lassen sich auch die leicht unterschiedlichen Zeitkonstanten der Stromoszillationen

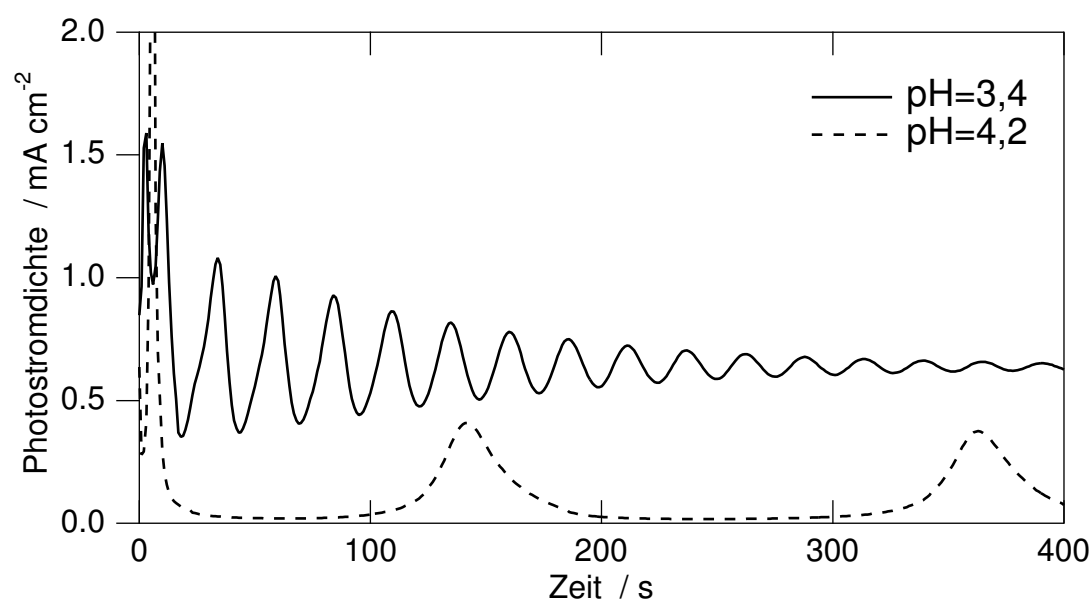


Abbildung 5.13: Stromoszillationen von n-Si (111) für unterschiedliche pH-Werte des 0,1 molaren NH_4F -Elektrolyten.

bei Variation der Dotierkonzentration erklären, da nicht alle Proben im gleichen Elektrolyten gemessen wurden. Vielmehr wurde jeden Tag eine neue Lösung angesetzt, um Verunreinigungen durch die lange Standzeit über Nacht ausschließen zu können.

Ein noch nicht verstandenes Phänomen ist das **Auslösen** der Stromoszillationen unter entsprechenden Bedingungen. In einzelnen Fällen ist nur ein konstanter Strom zu messen, obwohl alle Voraussetzungen für Oszillationen gegeben sind (pH-Wert und Molarität des Elektrolyten, Potential der Probe, Beleuchtung). Erst durch einen äußeren Anstoß werden die Schwankungen ausgelöst. Dies kann ein Spannungspuls, das Ein- oder Zuschalten der Beleuchtung oder ein von außen unbeeinflusstes Starten sein. So kann schon das Ablösen von Wasserstoff-Bläschen an der Oberfläche ausreichen, den typischen initiellen Strompuls, gefolgt von den breiteren „normalen“ Strommaxima zu starten. Auch die Umkehrung der Spannungsveränderung bei zyklischen Voltammogrammen ist geeignet, um Oszillationen auszulösen (siehe z.B. Abb. 3.4).

Ein physikalisches Modell zur Beschreibung der Stromoszillationen sollte alle bisherigen experimentellen Befunde einbeziehen. Abgesehen von der Abhängigkeit der Dotierkonzentration, die gesondert behandelt wird, sind dies:

- eine Dämpfung der Maxima;
- das Einschwingverhalten und dabei insbesondere die Synchronisation zunächst unabhängiger Maxima;
- die sehr intensiven und schmalen initiellen Maxima;
- die Möglichkeit des Auslösens der Stromoszillationen.

Bisher gibt es einige Modellansätze, die diese Phänomene nur teilweise beinhalten, wie im Kapitel 2 dargestellt.

5.3 Mikrotopografische Charakterisierung

Die Siliziumoberfläche ist bei der anodischen Oxidation von Siliziumdioxid bedeckt, dessen Dicke unter Oszillationsbedingungen periodisch schwankt. Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie wurde die Silizium-Oberfläche während der elektrochemischen Reaktion untersucht und die topografischen Veränderungen sichtbar gemacht.

Die Proben bestanden aus p-dotiertem Silizium, um eine Beeinflussung des Experiments durch den Detektionslaser des Rasterkraftmikroskopes auszuschließen ((111)-orientiert, $N_A = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Als Vorbehandlung wurde ein rein nasschemischer Prozess gewählt, der zu den benötigten atomar glatten Oberflächen führt (vgl. Abschnitt auf Seite 38).

Zunächst wurde die zeitliche Veränderung einer einzelnen Linie von einem Mikrometer Länge auf der Probenoberfläche abgebildet (Abb. 5.14 links). Dies geschah unter Oszillationsbedingungen (6 V anodisches Potential bzgl. SCE, 0,1 M NH_4F -Lösung). Die rechts aufgetragene Stromdichte, die während der Aufnahme des Höhenbildes floss, zeigt die typischen Oszillationen. Die Grafik wurde so ausgerichtet, dass die von oben nach unten verlaufende Zeitachse der Aufnahme der Bildzeilen entspricht, angefangen bei Sekunde 410.

In der Abbildung ist deutlich zu sehen, wie auch die Oberflächenstruktur mit der Zeit variiert. Von oben nach unten ist die Entwicklung von zunächst relativ rau über eine zwischenzeitliche Glättung, eine zweite Aufrauhung und eine nochmalige Einbnung zu erkennen. Das Gesamtbild ist dabei nur eine scheinbar zweidimensionale Oberfläche durch Aneinanderreihung eindimensional gemessener Topografien. Die Strukturen besitzen eine Größe von 50-100 nm.

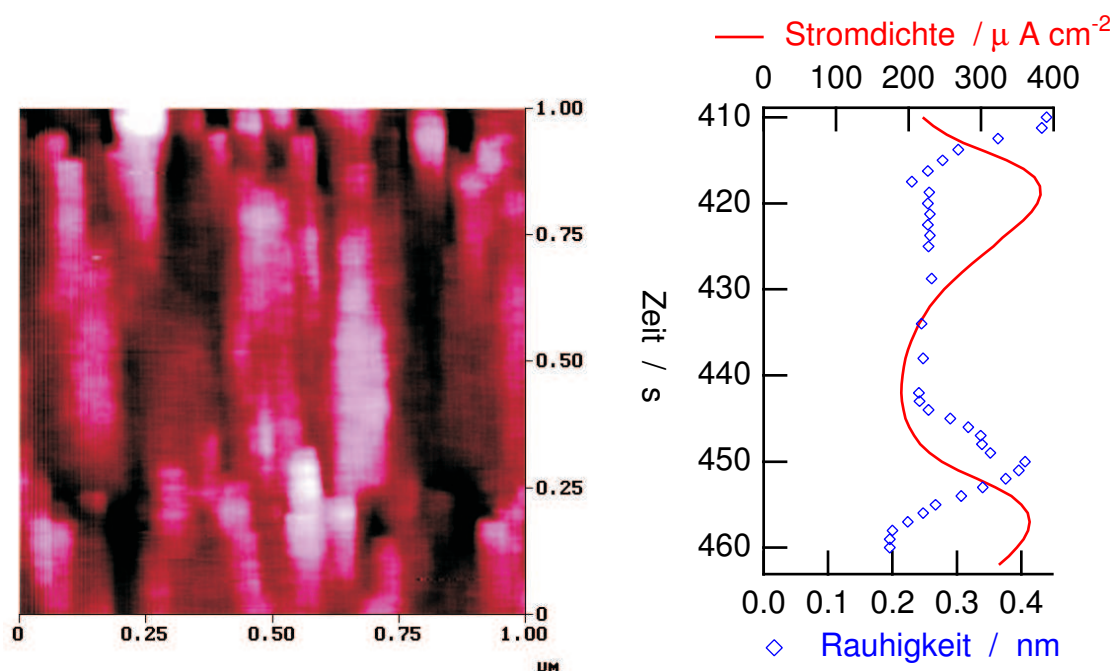


Abbildung 5.14: Topografische Entwicklung einer einzelnen Bildzeile (links). Die maximale Höhendifferenz von schwarz nach weiß beträgt 2 nm. Daneben sind die während der Aufnahme geflossene Stromdichte sowie die aus dem Höhenbild gewonnenen Rauigkeitswerte aufgetragen.

Bestimmt man die Rauigkeit einzelner Zeilen und trägt diese gegen den während der Aufnahme geflossenen Strom auf, so erhält man die rechte Grafik der Abbildung. Wie aus früheren Messungen bekannt, oszilliert die Rauigkeit der Oberfläche zeitversetzt zur Oszillation des Ätzstromes [nas98]. Die Maxima der Rauigkeit liegen dabei im ansteigenden Ast der Strommaxima. Die Ermittlung der Rauigkeit erfolgte mit dem Auswerteprogramm der Mikroskopsoftware, das die Varianz der Höhenwerte in Bezug auf die mittlere Höhe der jeweiligen Bildzeile berechnet. Dem vorausgegangen ist eine rechnerische Verkipfung der aufgenommenen Daten, bei der eine lineare Näherung der gerasterten Zeile waagrecht ausgerichtet wird. Dies kompensiert eine Schiefelage der Proben bezüglich der Bewegungsebene des Piezoelements. Auch alle folgenden Aufnahmen wurden dieser Verkipfung unterzogen. Da es sich um lineare Näherungen handelt, die als Untergrundabzug dienen, bleiben die relativen Bezüge der Bildpunkte zueinander bestehen (Vgl. auch [nas97].)

In einer zweiten Messreihe wurde das gleiche Experiment mit der Abbildung eines wirklichen Flächenstückes durchgeführt, so dass die zeitliche Entwicklung eines quadratischen Teilstückes der Oberfläche abgebildet wird (Abb. 5.15).

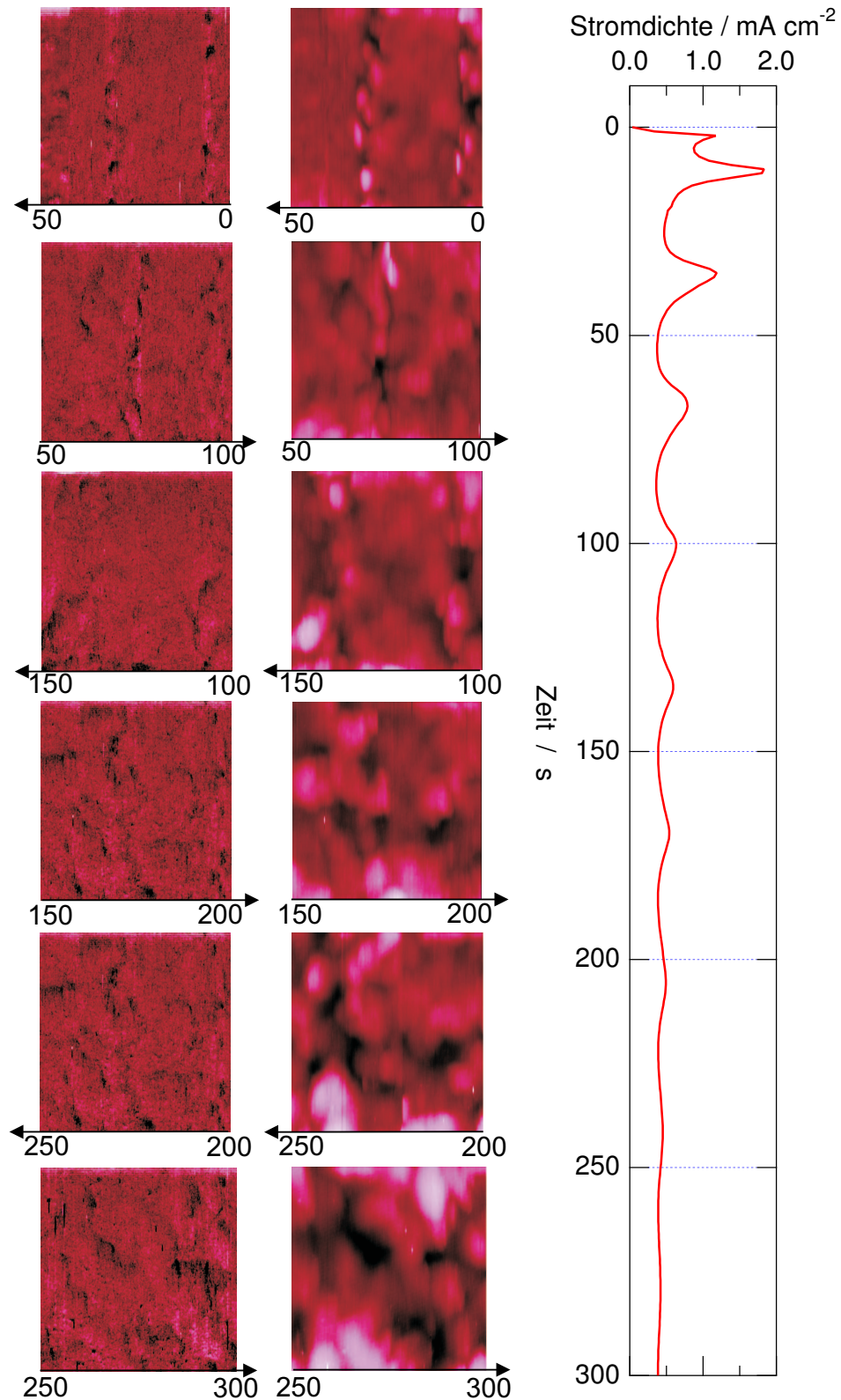


Abbildung 5.15: Topografie (mitte) und Reibungskontrast (links) während Stromoszillationen (rechts). Die Zeitpfeile an der Bildunterseite geben den Bildaufbau an. Die Kantenlänge beträgt jeweils 500 nm und der Höhenmaßstab 2 nm.

Zu beachten ist der veränderte Größenmaßstab aufgrund des Bildausschnittes von 500 Nanometer Kantenlänge. Da die einzelnen Bilder direkt hintereinander aufgenommen wurden, wechselt die Richtung des Bildaufbaues von Bild zu Bild. Die Pfeile an der Seite geben die positive Richtung der Zeitachse an. Im Grafen der Stromdichte sind die zugehörigen Abschnitte für jeweils ein Flächenbild markiert. Zusätzlich zu den topografischen Daten sind die parallel aufgenommenen Reibungsbilder dargestellt. Die Empfindlichkeit wurde so gewählt, dass das Rauschen gerade nicht mehr dominiert.

Der Zusammenhang zwischen den Maxima der Stromdichte und den Aufrauungen ist für die ersten 100 Sekunden gut zu erkennen. Danach nimmt die Ausprägung der Rauigkeitsmaxima ebenso ab, wie die der Strommaxima. Sowohl die Stromoszillationen als auch die Variation der Rauigkeit erscheinen in dieser Serie stark gedämpft (im Gegensatz zu der dauerhaften Oszillation in Abb. 5.14, die auch nach 600 Sekunden noch deutlich zu sehen war). Die Glättung der Oberfläche im absteigenden Ast der Strommaxima erfolgt immer unvollständiger, so dass die Variation des Topografiekontrastes immer geringer wird. Schließlich ist keine Oszillation der Oberflächenstruktur mehr zu erkennen. Dies kann auf einen Verbrauch des Elektrolyten zurückgeführt werden, dessen Volumen in der Elektrochemiezelle des Mikroskopes nur etwa 1,5 Milliliter beträgt. In den anderen Experimenten betrug das Volumen durch die Konstruktion eines Kreislaufes einen Liter.

Auf den Bildern der Reibungskraft sind die Umrisse der topografischen Strukturen zu erkennen. Dies deutet auf Verkippen der Nadel an den Rändern der aufgewachsenen Bereiche hin. Ein Materialkontrast, der einzelne Teilgebiete unterscheidbar machen würde, ist jedoch nicht auszumachen.

Zeilen- und Flächendarstellung unterscheiden sich in den hier gezeigten Abbildungen nicht deutlich voneinander. Dies liegt daran, dass die Oberfläche überall gleichartig aufgeraut und wieder geglättet wird. Somit ergibt sich kein Unterschied für die Entwicklung der Rauigkeit, ob die Entwicklung der immer gleichen Zeile aufgetragen wird oder ob die gesamte Fläche abgerastert wird. Einzig die optische Wirkung der zur Fläche aufgereihten Serie eindimensionaler Konturen ist nicht so plastisch wie die einer wirklichen Fläche.

Diskussion der topografischen Entwicklung

Die Ergebnisse der in-situ-Mikroskopie bestätigen zum Einen die früheren Resultate [nas98] und erweitern zum Anderen das Wissen um den Einsatz der topografischen Oszillationen, das Verhalten bei stark gedämpfter Oszillation sowie die Reibungskraftaufnahmen.

Nach dem Modell von Grzanna besteht die Oxidschicht aus spannungsfreiem, massivem Siliziumdioxid und unter Spannung stehendem und deshalb mit Rissen durchsetztem Oxid (siehe Abschnitt 1.3.2). Auf die Topografie wirkt sich dieses Modell durch den ständigen Wechsel dieser zwei Oxidarten an einer Stelle aus: Jedes Teilgebiet, das während eines Oszillationszyklusses von spannungsfreiem Oxid bedeckt ist, ist im folgenden Zyklus von porenreichem Oxid bedeckt. Deshalb sollte in AFM-Aufnahmen hinreichender Auflösung eine ständige Veränderung der Topografie im Rhythmus der Stromoszillation zu sehen sein.

Gebiete, in denen die Oxidation spannungsfrei ablaufen kann, werden durch die Volumenausdehnung, die der Einbau von Sauerstoff mit sich bringt, dicker als Nachbarregionen und so zunächst als erhaben auf Rastersondenaufnahmen zu erkennen sein.

Sobald die massiven Oxide aus dem vorangegangenen Zyklus aufgelöst wurden, kann auch in diesen Gebieten neues Oxid aufwachsen. Da sich dieses zwischen bereits entstandenen Oxidinseln befindet, wird es relativ spannungsreich wachsen und deshalb zahlreiche Risse und Poren aufweisen. Dadurch ist die passivierende Wirkung geringer und das Oxid kann dicker werden als das spannungsarme. Topografisch führt dies zu einem Übertreten der zuerst gebildeten Gebiete, die Oberflächenstruktur wird invertiert. Bei der stromlosen Auflösung der Oxide, nachdem das Strommaximum abgeklungen ist, werden die porenreichen Oxide schneller geätzt als die massiven und so deren Dicke rascher vermindert. Die Oberflächenstruktur wird schließlich erneut invertiert.

Bei der Auflösung der spannungsreichen Oxide spielt die Entwicklung der vorhandenen Poren eine entscheidende Rolle, siehe Abbildung 5.16.

Spannungsreiche Oxide, die sich nicht ungehindert ausdehnen konnten, sind reich an Rissen, Poren und Spalten, die allerdings nur bei sehr guter Ortsauflösung sichtbar werden, da sie im Subnanometerbereich erwartet werden. Während der Oxidauflösung verbreitern sich die vorhandenen Poren zu Kanälen und schließlich Lücken

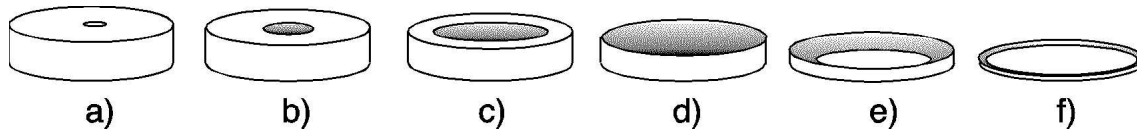


Abbildung 5.16: Schema einer sich weitenden Pore während der stromlosen Oxidauflösung.

im Oxid, die auch mit dem AFM aufgelöst werden könnten. So sollte spannungsreiches Oxid im Verlauf des stromlosen Ätzens zwischen zwei Strommaxima immer rauer werden. Allerdings führt der Ätzprozess nicht nur zu einer Aufweitung der Kanäle, sondern auch zu einer Abrundung ihrer Kanten. Welche Auswirkungen dies auf die Rauigkeit hat, hängt von der Tiefe und Breite der Poren ab. Denn mit der relativ stumpfen AFM-Nadel können nur sehr weite Vertiefungen ertastet werden (vgl. Abschnitt 2.1).

Legt man eine Porenentwicklung wie in Abb. 5.16 zu Grunde, so nimmt die Dicke des Oxids makroskopisch zunächst nur langsam ab. Hat der Porendurchmesser die Größe der Domäne erreicht, die durch andere benachbarte Domänen begrenzt ist, so wird das Oxid schnell abgetragen, da die dem Elektrolyten ausgesetzte Grenzfläche der Oxidschicht stark vergrößert ist. Entsprechend gilt für die vom AFM detektierte Rauigkeit, dass diese für die Situationen a) und b) sowie f) relativ niedrig ist, da die Nadel die feinen Poren nicht auflösen kann bzw. bei der restlichen niedrigen Wandung kaum noch Unebenheiten vorhanden sind. Nur die Zustände c) bis d) werden von einer entsprechend spitzen Nadel als tiefe Mulden erfasst.

In der Abbildungsreihe des Flächenstückes (Abb. 5.15) verschwinden die zeitlich klar abgegrenzten Bereiche rauer und glatter Oberfläche mit zunehmender Dämpfung der Stromoszillationen.

Diese Desynchronisierung der oszillierenden Domänen führt dazu, dass keine makroskopische Glättung der Oberfläche während der stromlosen Oxidauflösung stattfinden kann. Vielmehr fließt die ganze Zeit ein mittlerer Ätzstrom, der von den ständig ausgelösten Elementarstimpulsen gespeist wird. Aber auch eine großflächige Aufrauung ist nicht mehr möglich. Die unteren topografischen Abbildungen zeigen eine solche ungleichmäßig strukturierte Oberfläche mit teils sehr unebenen und teils glatten Bereichen.

Dieser stationäre Zustand entspricht der anodischen Oxidation von Silizium unter Bedingungen, die keine Oszillationen zeigen. Die Oxidschicht besitzt eine konstante Dicke entsprechend des angelegten Potentials. Der beobachtete Stromfluss entspricht der Neubildung von Siliziumdioxid auf Seiten des Siliziumkristalls, während an der Grenzfläche zum Elektrolyten das Oxid mit der gleichen Rate in Lösung geht.

Die Reibungskraftmikroskopie ermöglicht die Identifizierung unterschiedlicher Oberflächen trotz gleicher Topografie. Es lassen sich damit trotz gleich glatter Oberflächen verschiedene Materialien identifizieren, was die Rasterkraftmikroskopie nicht leisten kann. Umgekehrt lässt bei komplexer Oberflächentopografie eine Konstanz der Reibung auf eine unveränderte Wechselwirkung zwischen Nadel und Probe und somit gleichartige Oberfläche schließen.

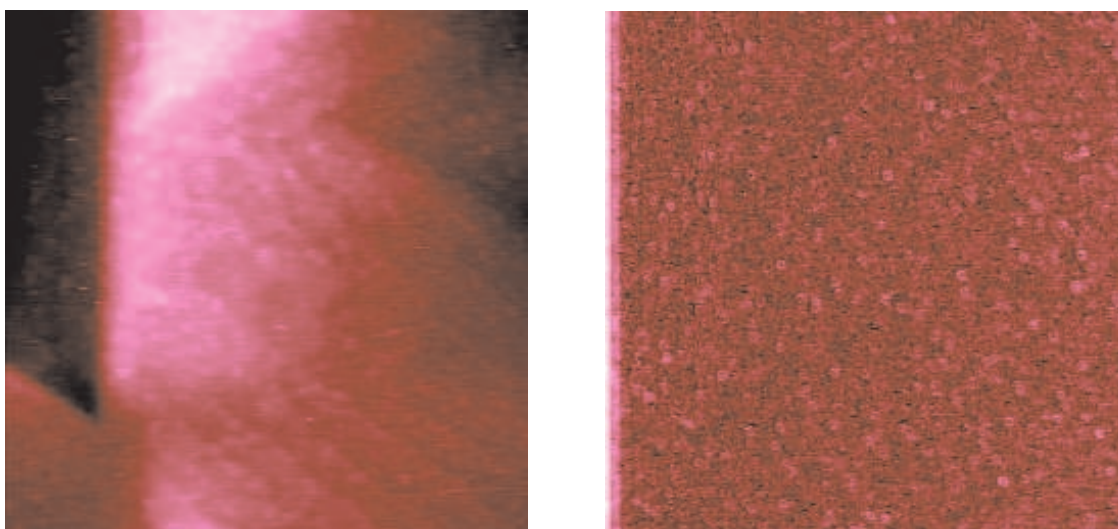


Abbildung 5.17: Topografie (links) und Reibung (rechts) einer H-terminierten, nicht glatten Probe. Die Kantenlänge beträgt $1,5\,\mu\text{m}$, der Höhenkontrast von schwarz nach weiß 5 nm.

In Abbildung 5.17 ist eine Silizium-Oberfläche zu sehen, die große und tiefe Ätzdreiecke zeigt (Kantenlänge 280 nm). Zwischen diesen schwarzen Dreiecken ist ein stufenartiger Bereich zu erkennen. Es handelt sich also um eine keineswegs glatte, sondern eine sich über viele Nanometer in z-Richtung erstreckende Oberfläche. Dies ist auch an den Stufen zu erkennen, die durch die schmalen Terrassen gebildet werden.

Die zweite Aufnahme stellt das im Reibungsmodus aufgenommene Bild dar, das gleichzeitig gewonnen wurde. Der Kontrast wurde so eingestellt, dass eine Struktur sichtbar wird. Diese besteht jedoch nur aus gleichartigen, sich wiederholenden

rundlichen Mustern. Sie können den unscharfen Mustern, die das topografische Bild überlagern, zugeordnet werden. Weder die Stufen, noch die tiefen Ätzdreiecke sind in dieser Abbildung auszumachen. Daraus kann geschlossen werden, dass die ganze Oberfläche einen konstanten Reibungswiderstand besitzt und deshalb aus dem gleichen Material besteht. Aufgrund der Präparation handelt es sich um H-terminiertes Silizium.

Materialkontrast

Neben der rein physikalischen Information der Oberflächenveränderung in Form von Rauigkeit und Höhendifferenzen, wäre eine chemische Unterscheidung der Bedeckung von großem Interesse. Diesen sogenannten Materialkontrast kann die Reibungskraftmikroskopie liefern.

Allerdings ist im Falle der in-situ-Mikroskopie die Zusammensetzung des Elektrolyten und seiner Wechselwirkung mit der Probe und der Nadel von entscheidender Bedeutung. Nur wenn sichergestellt werden kann, dass das Spitzenpotential zwischen den isoelektrischen Punkten der gesuchten Stoffe liegt, erhält man einen deutlichen Bildkontrast.

Diese Optimierung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden, so dass nur der Ansatz eines Materialkontrastes sichtbar gemacht werden konnte. Ein Problem in diesem Zusammenhang ist das zeitlich nicht konstante Verhalten des Nadelauslegers in der NH_4F -Lösung. Das Trägermaterial Siliziumnitrid wird langsam aufgelöst, wogegen die Goldbedampfung unbeschädigt bleibt. Hierdurch ergibt sich mit der Zeit eine Verbiegung des Auslegers, welche die Funktionsfähigkeit des Mikroskopes beeinträchtigt. Über eine Nachjustierung der Vier-Feld-Diode, die für den Rückkopplungsmechanismus verantwortlich ist, gelingt es, diese Verbiegung zeitweise auszugleichen. Dadurch lässt sich auch während einer Bildaufnahme ein Aussetzen des Datenflusses vermeiden. Die Kraftkalibrierung wird jedoch durch ein Verschieben der Diode verfälscht und muss deshalb ständig erneuert werden.

Als Fazit ist festzustellen, dass das Rasterkraftmikroskop in der benutzten Anordnung ungeeignet ist, Materialkontraste bei der anodischen Oxidation von Silizium in-situ sichtbar zu machen. Dies kann mit den Standardspitzen (goldbedampftes Siliziumnitrid) in saurer, Fluor-haltiger Lösung nicht funktionieren.

In sehr seltenen Fällen konnte überhaupt ein Kontrast im Reibungsmodus beobach-

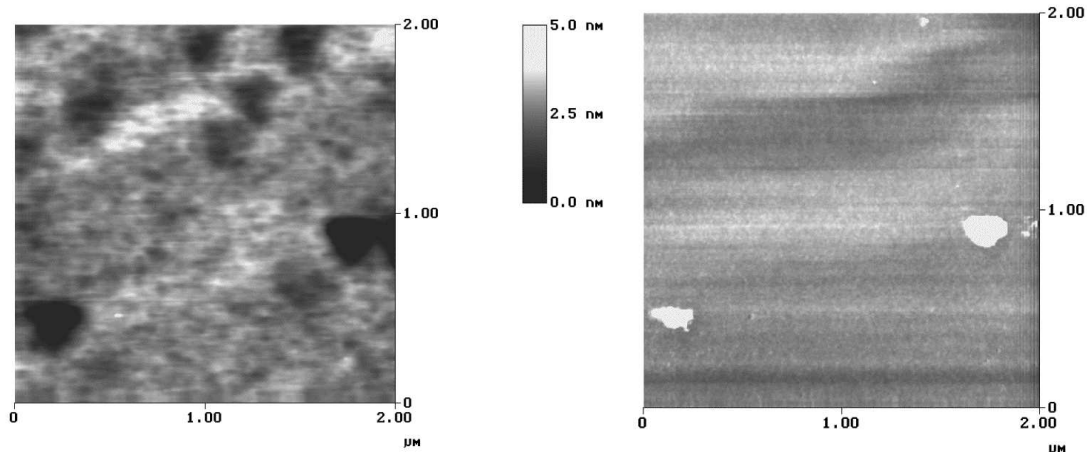


Abbildung 5.18: Reibungskontrast auf einer Silizium-Oberfläche nach zahlreichen Oszillationszyklen. Links die topografische Darstellung mit Höhenmaßstab, rechts die Aufnahme im Reibungsmodus.

tet werden:

In der Abbildung 5.18 ist eine Silizium-Oberfläche zu sehen, die zunächst mehreren Serien von elektrochemischen Oszillationen ausgesetzt war, bevor das Bild im Reibungsmodus eine solch deutliche Differenzierung erkennen ließ. Im Höhenbild ist eine aufgeraute Oberfläche zu sehen, in die einige dreieckförmige Vertiefungen geätzt sind, wie sie für Silizium typisch sind. Der Reibungsmodus dagegen zeigt ein ganz anderes Bild: während der größte Teil der abgebildeten Oberfläche unstrukturiert erscheint, sind nur für die beiden tiefsten Dreiecke vom Mittelwert stark abweichende Signale zu erkennen. Da es sich nicht nur um die Kanten der Dreiecke handelt, an denen die Nadel verkippt wird, sondern um deren gesamte Grundfläche, kann auf eine veränderte Reibung geschlossen werden. In diesem Fall ist die Reibung vergrößert, d.h. die Nadel wird trotz konstanter Auflagekraft stärker verkippt.

Die Oberfläche in diesen beiden Gebieten besitzt eine intensivere anziehende Wechselwirkung. Was genau die Ursache dafür ist – ob es sich um ein anderes Oxid handelt, eine porösere Oberfläche oder gar eine andere Terminierung als auf dem umgebenden Gebiet – ist nicht klar. Es zeigt, dass die Reibungskraftmikroskopie das Potential zur Unterscheidung verschiedener Materialien hat – im Gegensatz zu spektroskopischen Untersuchungsmethoden, wie FTIR, HREELS und XPS, die über den gesamten Messbereich mitteln.

Diskussion des Materialkontrastes

Die Tatsache, dass bei den in-situ Aufnahmen mit dem AFM kein Materialkontrast sichtbar gemacht werden konnte, ist konsistent mit den Ergebnissen aus den FTIR-Messungen:

Es ist ständig eine viele Monolagen dicke Oxidschicht auf dem Silizium-Kristall vorhanden. Die Anzahl der Monolagen variiert zwar im Takt mit den Stromoszillationen, aber es werden nie weniger als etwa zwanzig Monolagen Siliziumoxid gemessen.

Dieses sind Mittelwerte über die gesamte Probenoberfläche, die von den lokalen, tatsächlich vorliegenden Dicken deutlich abweichen können. Nach dem beschriebenen Modell kann es möglich sein, dass einzelne Poren bis zum Silizium-Kristall reichen und durch laterale Ätzprozesse so geweitet werden, dass sie auch für die AFM-Nadel sichtbar werden. Dann sollten in der Tat Materialkontraste zu erwarten sein.

Wird die Reibungskraftmikroskopie bei elektrochemischen Experimenten eingesetzt, muss sichergestellt sein, dass der pH-Wert des Elektrolyten zwischen den isoelektrischen Punkten der zu unterscheidenden Materialien liegt [mar95, hae97]. Dann ergeben sich unterschiedliche Ionenanlagerungen auf den beiden Materialien und so ein deutlicher Reibungsunterschied. Für die anodische Oxidation von Silizium gilt es, zwischen den isoelektrischen Punkten von SiO_2 und Si:H zu arbeiten.

Zusammenfassung

Obwohl Silizium eines der am intensivsten untersuchten Elemente ist, sind einige Effekte bis heute ungeklärt. Dazu ist die Oxidation von hoch dotiertem n-Si im Dunkeln zu zählen, die nach den bisherigen Beschreibungen der Elektrochemie von Silizium in Fluor-haltigen Säuren nicht stattfinden dürfte. Dieses Verhalten wurde schon vor über 30 Jahren dokumentiert [mee71a, mee71b], war aber noch nicht Gegenstand eingehender Untersuchungen.

In dieser Arbeit wurde die Oxidation hochdotierten n-Siliziums erstmals systematisch untersucht und zur Grundlage eines Modells für Elektroneninjektion gemacht. Weder der umgekehrte Augerprozess, noch Tunneln vom Elektrolyten ins Valenzband, besitzen eine ausreichende Wahrscheinlichkeit, um den stattfindenden Oxidationsprozess erklären zu können. Dagegen kann das vorgestellte Injektionsmodell aus Oberflächenkomplexen als realistischer Prozess angesehen werden, der insbesondere den Einsatz der Kennlinien überzeugend beschreibt. Weitere Untersuchungen zur Identifizierung der Natur des Komplexes sowie seiner energetischen Position bieten sich an, um das Verständnis des Auflösungsprozesses für hochdotiertes n-Silizium zu vervollständigen.

In einer Reihenuntersuchung von zyklischen Voltammogrammen verschieden orientierter Silizium-Einkristalle wurde der dynamische Wettbewerb von Oxidbildung und dessen Auflösung eingehend untersucht. Es wurde gezeigt, dass die Kristallorientierung nur einen geringen Einfluss hat und die Beleuchtungsintensität erst für sehr geringe Werte die Kennlinien verändert. Ganz entscheidende Bedeutung für die Gestalt der Kennlinien hat die Vorschubgeschwindigkeit des Potentials, was eine Aussage über die Dynamik der elektrochemischen Reaktionen zulässt. Schon ein Vorschub von 20 mV/s ist für das untersuchte System zu schnell, um einen Gleichgewichtszustand ausbilden zu können. Dies wird durch die Ausbildung von Hysteresen klar erkennbar.

Der initiale Strompuls der Oxidation konnte durch die verwendete hohe Zeitauflösung detailliert untersucht werden. Es zeigte sich eine vielfache Stromdichte gegenüber den bekannten Werten der nachfolgenden Oszillationspulse. Da die Gesamtladungsmenge dieses ersten Pulses vergleichsweise klein ist, kann auf eine synchrone Oxidation der gesamten Kristalloberfläche geschlossen werden. Die Wasserstoffterminierte Grenzfläche wird innerhalb weniger Zehntelsekunden oxidiert und passiviert. Alle nachfolgenden Strompulse können als weniger gut synchronisierte Oxi-

dationen verstanden werden. Die potentialabhängige Untersuchung des initiellen Strompulses zeigt außerdem, dass ein höheres Potential zu einer besseren Passivierung aufgrund des dickeren Oxides führt.

Mit Hilfe der in-situ Reibungskraftmikroskopie konnte die topografische Veränderung der Silizium|Elektrolyt-Grenzfläche im Verlauf einiger Stromoszillationen sichtbar gemacht werden. Dabei wurde deutlich, wie die Oxidation aus der glatten, H-terminierten Oberfläche eine hügelartig gewellte Struktur entstehen lässt. Synchron zum Stromverlauf treten diese Unebenheiten hervor und werden wieder eingeebnet. Um den Matrialkontrast mit Hilfe der Reibungskraftmikroskopie direkt während der Oxidation sichtbar machen zu können, bedarf es weiterer Untersuchungen zur Reibung auf Wasserstoff-terminiertem Silizium. Dann ließe sich mit Kenntnis der isoelektrischen Punkte von Si:H und SiO₂ eine direkte Identifizierung der sich bildenden Oxiddomänen durchführen.

Literaturverzeichnis

- [agg94] M. Aggour: *Elektrochemische und grenzflächenanalytische Untersuchungen zur Oszillation des Photostroms am Silizium/Elektrolyt-Kontakt*; Dissertation, TU Berlin (1994).
- [agg95] M. Aggour, M. Giersig, H.J. Lewerenz: *Interface condition of n-Si(111) during photocurrent oscillations in NH₄F solutions*; J. Electroanal. Chem. 383 (1995) 67.
- [akr91] A. Akremi, J.P. Lacharme, C.A. Sebenne: *Hydrogen action in the surface space charge region of highly doped silicon*; Physica B 170 (1991) 503.
- [all95a] P. Allongue, V. Kieling, H. Gerischer: *Etching mechanism and atomic structure of H-Si(111) surfaces prepared in NH₄F*; Electrochim. Acta 40 (1995) 1353.
- [all95b] P. Allongue, C.H. de Villeneuve, L. Pinsard, M.C. Bernhard: *Evidence for hydrogen incorporation during porous silicon formation*; Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 941.
- [bai98] M. Bailes, S.Böhm, L.M. Peter, D.J. Riley, R. Greef: *An electrochemical and ellipsometric study of oxide growth on silicon during anodic etching in fluoride solutions*; Electrochim. Acta 43 (1998) 1757.
- [bar91] J.C. Barbour, D. Dimos, T.R. Guilinger, M.J. Kelly, S.S. Tsao: *Ion-irradiation of photoluminescence from porous silicon*; Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 2088.
- [bel80] R.P. Bell: *The Tunnel Effect in Chemistry*; Chapman and Hall, London (1980).
- [ben00] F. Bensliman, M. Aggour, A. Ennaoui, Y. Hirota, M. Matsumura: *Analysis of Si-F Bonds on Si(111) Surface by Electrochemical Method*; Electrochem. Sol. State Lett. 3 (2000) 566.
- [bir99] A. Birner, K. Busch, F. Müller: *Photonische Kristalle*; Phys. Bl. 4 (1999) 27.
- [bit92] T. Bitzer, H.J. Lewerenz: *In situ preparation of hydrogen-terminated silicon single-crystal surfaces*; Surface Science 269/270 (1992) 886.
- [bit93] T. Bitzer, M. Gruyters, H.J. Lewerenz, K. Jacobi: *Electrochemically prepared Si(111) 1×1-H surface*; Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 397.
- [cam98] S.A. Campbell, H.J. Lewerenz (Hg.): *Semiconductor Micromachining, Part I*; J. Wiley, Chichester (1998).

- [car98] J. Carstensen, R. Prange, G.S. Popkirov, H. Föll: *A model for current oscillations in the Si-HF system based on a quantitative analysis of current transients*; Appl. Phys. A 67 (1998) 459.
- [car99] J. Carstensen, R. Prange, H. Föll: *A model for current-voltage oscillations at the silicon electrode and comparison with experimental results*; J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 1134.
- [cha92a] J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, M. Etman, F. Paolucci, L.M. Peter, J. Stumper: *The p-Si/fluoride interface in the anodic region: damped and/or sustained oscillations*; J. Electroanal. Chem. 327 (1992) 343.
- [cha92b] J.-N. Chazalviel, F. Ozanam: *A theory for the resonant response of an electrochemical system*; J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2501.
- [cha95] J.-N. Chazalviel: *The silicon/electrolyte interface*; Lecture 2 in: J.-C. Vial, J. Derrien: *Porous silicon science and technology*; Springer Verlag, Berlin (1995).
- [cha97] J.-N. Chazalviel, F. Ozanam: *In situ infrared characterization of the silicon surface in hydrofluoric acid*; J. Appl. Phys. 81 (1997) 7684.
- [cha98] J.-N. Chazalviel, C. da Fonseca, F. Ozanam: *In situ infrared study of the Oscillating Anodic Dissolution of Silicon in Fluoride Electrolytes*; J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 964.
- [chu80] T.J. Chuang: *Electron spectroscopy study of silicon surfaces exposed to XeF₂ and the chemisorption of SiF₄ on silicon*; J. Appl. Phys. 51 (1980) 2614.
- [flu52] Flügge-Marschall: *Rechenmethoden der Quantentheorie*; Springer Verlag, Berlin (1952).
- [foe91] H. Föll: *Properties of silicon-electrolyte junctions and their application to silicon chracterization*; Appl. Phys. A 53 (1991) 8.
- [fon96] C. da Fonseca, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel: *In situ infrared characterisation of the interfacial oxide during the anodic dissolution of a silicon elecrode in fluoride electrolytes*; Surface Science 365 (1996) 1.
- [fow28] R.H. Fowler, L. Nordheim: *Electron Emission in Intense Electric Fields*; Proc. Roy. Soc. A, 119 (1928) 173.
- [fuk97] H. Fukidome, T. Ohno, M. Matsumura: *Analysis of Silicon Surface in Connection with its Unique Electrochemical and Etching Behaviour*; J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 679.
- [ger60] H. Gerischer: *Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern*; Z. Phys. Chem. NF 26 (1960) 223.
- [gru86] F.J. Grunthaner, P.J. Grunthaner: *Chemical and electronic structure of the SiO_x/Si interface*; Mat. Sci. Reports 1 (1986) 65.
- [gru93] M. Gruyters: *Hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie an wasserstoffbedeckten Oberflächen*; Dissertation (1993).

- [grz00a] J. Grzanna, H. Jungblut, H.J. Lewerenz: *A model for electrochemical oscillations at the Si/electrolyte contact; Part I Theoretical development*; J. Electroanalytical Chem. 486 (2000) 181.
- [grz00b] J. Grzanna, H. Jungblut, H.J. Lewerenz: *... Part II Simulations and experimental results*; J. Electroanalytical Chem. 486 (2000) 190.
- [hae97] G. Hähner, A. Marti, N.D. Spencer: *The influence of pH on friction between oxid surfaces in electrolytes, studied with lateral force microscopy: application as a nano-chemical imaging technique*; Tribology Lett. 3 (1997) 359.
- [ham98] C.H. Hamann, W. Vielstich: *Elektrochemie*; Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- [has95] H.H. Hassan, J.L. Sculfort, M. Etman, F. Ozanam, J.N. Chazalviel: *Kinetic and diffusional limitations to the anodic dissolution of p-Si in fluoride media*; J. Electroanal. Chem. 380 (1995) 55.
- [has96] H.H. Hassan et al.: *Effect of alkali-metal and some quaternary-ammonium cations on the anodic dissolution of p-Si in fluoride media*; J. Electroanal. Chem. 407 (1996) 105.
- [hau64] A. Haug: *Theoretische Festkörperphysik*; Bd. 1; Deutike, Wien (1964).
- [hej00] M. Hejjo Al Rifai, M. Christophersen, S. Ottow, J. Carstensen, H. Föll: *Dependence of Macropore Formation in n-Si on Potential, Temperature and Doping*; J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 627.
- [him88] F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff, G. Hollinger: *Microscopic structure of the SiO₂/Si interface*; Phys. Rev. B (1988) 6084.
- [hoc88] M.F. Hochella, A.H. Carim: *A reassessment of electron escape depths in silicon and thermally grown silicon dioxide thin films*; Surf. Sci. 197 (1988) L260.
- [hun93] R.J. Hunter: *Foundations of Colloid Science*; Vol.1; Clarendon Press, Oxford (1993).
- [ike97] H. Ikeda, Y. Nakagawa, M. Toshima: *Initial oxidation of H-terminated Si(111) surfaces studied by HREELS*; Appl. Surf. Sc. 117/118 (1997) 109.
- [isk93] L. Iskandar: *Einfluß der Sondenform auf die Abbildung von Objekten in der Rastertunnelmikroskopie*; Diplomarbeit, TFH Berlin (1993).
- [jac95] K. Jacobi, M. Gruyters, P. Geng, T. Bitzer, M. Aggour, S. Rauscher, H.J. Lewerenz: *Hydrogenation of Si(113) surfaces by photoelectrochemical treatment*; Phys. Rev. B 51 (1995) 5437.
- [jun93] H. Jungblut, D.J. Müller, M. Aggour, H.J. Lewerenz: *Scanning tunneling microscopy observation of atomic structures on Silicon(100) surface in air*; Electrochimica acta 38 (1993) 1367.
- [jun02] H. Jungblut, J. Jakubowicz, S. Schweizer, H.J. Lewerenz: *Mechanism of initial structure formation on highly doped n-Si(111)*; J. Electroanal. Chem. 527 (2002) 41.

- [kas91] S.R. Kasi, M. Liehr, S. Cohen: *Chemistry of fluorine in the oxidation of silicon*; Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 2975.
- [kei99] J.W. Keister, J.E. Rowe, J.J. Kolodziej, H. Niimi, H.S. Tao, T.E. Madey, G. Lucovsky: *Structure of ultrathin SiO₂/Si(111) interfaces studied by photoelectron spectroscopy*; J. Vac. Sci. Technol. A 17 (1999) 1250.
- [ker70] W. Kern, D.A. Puotinen: *Cleaning Solutions based on Hydrogen Peroxide for use in Silicon Semiconductor Technology*; RCA Review (1970) 187.
- [kol81] D.M. Kolb, W. Boeck, K.M. Ho, S.H. Liu: *Observation of Surface States on Ag(100) by Infrared and Visible Electroreflectance Spectroscopy*; Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1921.
- [leh91] V. Lehmann, U. Gösele: *Porous silicon formation: a quantum wire effect*; Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 856.
- [leh96] V. Lehmann: *On the origin of electrochemical oscillations at silicon electrodes*; J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 1313.
- [lew] H.J. Lewerenz, persönliche Mitteilung, ausgehend von [all95a].
- [lew88] H.J. Lewerenz, J. Stumper, L.M. Peter: *Deconvolution of charge injection steps in quantum yield multiplication on silicon*; Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 1989.
- [lew89] H.J. Lewerenz, J. Stumper, C. Pettenkofer, R. Greef: *Photoelectrochemically synthesised interfacial oxides on silicon*; Electrochim. Acta 34 (1989) 1729.
- [lew92a] H.J. Lewerenz: *Anodic oxides on silicon*; Electrochimica Acta 37 (1992) 847.
- [lew92b] H.J. Lewerenz, T. Bitzer: *Electrolytic hydrogenation of silicon*; J. Electrochem. Soc. 139 (1992) L21.
- [lew93] H.J. Lewerenz, M. Aggour: *On the origin of photocurrent oscillation at Si electrodes*; J. Electroanal. Chem. 351 (1993) 159.
- [lew97] H.J. Lewerenz: *Spatial and temporal oscillation at Si(111) electrodes in aqueous Fluoride-containing solution*; J. Phys. Chem. B 101 (1997) 2421.
- [lew98] H.J. Lewerenz, H. Jungblut: *Electrochemical Conditioning of Silicon*; Kapitel 6 in [cam98].
- [lew00] H.J. Lewerenz, H. Jungblut, S. Rauscher: *Surface analysis of the electropolishing layer on Si(111) in ammonium fluoride solution*; Electrochim. Acta 45 (2000) 4615.
- [lew02] H.J. Lewerenz, M. Aggour, C. Murrell, M. Kanis, P. Hoffmann, H. Jungblut, D. Schmeißer: *Interface Engineering of Photoelectrochemically Prepared Si Surfaces*; J. Non-Crystall. Sol. 303 (2002) 1.
- [ley96] L. Ley, T. Teuschler, K. Mahr, S. Miyazaki, M. Hundhausen: *Kinetics of field-induced oxidation of hydrogen-terminated Si(111) by means of a scanning force microscope*; J. Vac. Sci. Technol. B 14 (1996) 2845.

- [mar56] R.A. Marcus: *On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer*; J. Chem. Phys. 24 (1956) 966.
- [mar95] A. Marti, G. Hähner, N.D. Spencer: *Sensitivity of Frictional Forces to pH on a nanometer scale*; Langmuir 11 (1995) 4632.
- [mat83] M. Matsumura, S.R. Morrison: *Anodic properties of n-Si and n-Ge electrodes in HF solution under illumination and in the dark*; J. Electroanal. Chem. 147 (1983) 157.
- [mee71a] R.L. Meek: *Anodic dissolution of n-Silicon*; J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 437.
- [mee71b] R.L. Meek: *n^+ silicon-electrolyte interface capacitance*; Surface Sci. 25 (1971) 526.
- [mor96] C.E. Mortimer: *Chemie*; Georg Thieme, Stuttgart (1996).
- [mou92] J.F. Moulder et al.: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation (1992).
- [nas97] O. Nast: *Grenzflächenuntersuchung zur elektrolytischen Oxidation von Silizium*; Diplomarbeit, Berlin 1997.
- [nas98] O. Nast, S. Rauscher, H. Jungblut, H.J. Lewerenz: *Micromorphology changes of silicon oxide on Si(111) during current oscillations: a comparative in situ AFM and FTIR study*; J. Electroanal. Chem. 422 (1998) 169.
- [nat98] A. Natarajan, G. Oskam, P.C. Searson: *The Potential Distribution at the Semiconductor/Solution Interface*; J. Phys. Chem. B 102 (1998) 7793.
- [osk96] G. Oskam, P.M. Hoffmann, P.C. Searson: *In-situ measurements of interface states at silicon surfaces in fluoride solutions*; Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 1521.
- [ove93] R. Overney, E. Meyer: *Tribological investigations using Friction Force Microscopy*; MRS Bulletin 18 (1993) 26.
- [oza93] F. Ozanam, N. Blanchard, J.-N. Chazalviel: *Microscopic, self-oscillating domains at the silicon surface during its anodic dissolution in a fluoride electrolyte*; Electrochim. Acta 38 (1993) 1627.
- [rap95a] J. Rappich, M. Aggour, S. Rauscher, H.J. Lewerenz, H. Jungblut: *Electrochemical surface conditioning of n-Si(111)*; Surface Science 335 (1995) 160.
- [rap95b] J. Rappich, H.J. Lewerenz: *In situ Fourier Transform Infrared investigation on the electrolytic hydrogenation of n-Si(111)*; J. Electrochem Soc. 142 (1995) 1233.
- [rap96a] J. Rappich, H.J. Lewerenz: *Photo- and potential-controlled nanoporous silicon formation on n-Si(111): An in-situ FTIR investigation*; Thin Solid Films 276 (1996) 25.
- [rap96b] J. Rappich, H.J. Lewerenz: *In situ FTIR investigation of the electrochemical microstructuring of n-Si(111)*; Electrochim. Acta 41 (1996) 675.
- [rau95] S. Rauscher, T. Dittrich, M. Aggour, J. Rappich, H. Flietner, H.J. Lewerenz: *Reduced interface state density after photocurrent oscillations and electrochemical hydrogenation of n-Si(111)*; Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 3018.

- [ril98] D.J. Riley: *The Formation of Porous Silicon*; Kapitel 7 in [cam98].
- [sar91] D. Sarid: *Scanning Force Microscopy*; Oxford University Press, New York (1991).
- [sea79] M.P. Seah, W.A. Dench: *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces*; Surface and Interface Analysis 1 (1979) 2.
- [sea90] M.P. Seah, 5.3.3 (S. 233ff) in: D. Briggs, M.P. Seah (Hg.): *Practical Surface Analysis*; Second Edition, Vol.1: *Auger and X-ray spectroscopy*, J. Wiley, Chichester (1990).
- [smi92] R.L. Smith, S.D. Collins: *Porous silicon formation mechanisms*; J. Appl. Phys. 71,8 (1992) R1.
- [stu90] J. Stumper, H.J. Lewerenz, C. Pettenkofer: *X-ray photoemission spectroscopy analysis of Si(111) under photocurrent-doubling conditions*; Phys. Rev. B 41 (1990) 1592.
- [sze81] S.M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices*; J. Wiley & Sons, New York (1981).
- [via95] J.C. Vial, J. Derrien: *Porous Silicon; Science and Technology*; Springer, Berlin (1995).
- [wol89] C.M. Wolfe, N. Holonyak, G.E. Stillman: *Physical Properties of Semiconductors*; Prentice Hall, New Jersey (1989).
- [yos95] T. Yoshida, D. Imafuku, J.L. Alay, S. Miyazaki, M. Hirose: *Quantitative analysis of tunneling current through ultrathin gate oxides*; Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L903.
- [zha98] L. Zhang, D.D. Macdonald, E. Sikora, J. Sikora: *On the kinetics of growth of anodic oxide films*; J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 898.
- [zha01] X.G. Zhang: *Electrochemistry of Silicon and its Oxide*; Kluwer Academic, New York (2001).

Dank

Prof. H.J. Lewerenz und Dr. H. Jungblut für die Vergabe des Themas, die Betreuung sowie Begutachtung der Arbeit.

Prof. D. Schmeißer von der BTU Cottbus für die Bereitschaft als Zweitgutachter zu fungieren und die Promotion auf den formalen Weg vor Ort gebracht zu haben.

Prof. A. Ennaoui und Prof. M. Aggour für die Einführung in die Elektrochemie an Silizium und engagierte Begleitung zahlloser Experimente mitsamt der kritischen Diskussion der Ergebnisse.

Dr. U. Störkel für Rat und Tat, sowie die gute Stimmung bei den Dienstreisen gen Westen und zahlreichen Messfahrten gen Osten.

Dr. J. Grzanna für die Einführung in die Mathematik des physikalischen Modells.

C. Murrell für großartige Zusammenarbeit und zahllose Lehrstunden in Englisch (e.g. „internal warning“).

J. Schneider und D. Wille für die Teamarbeit beim Versuch, dem AFM störungsfreie Bilder zu entlocken und die immer wieder neuen Rezepte zur Probenpräparation.

P. Hoffmann für die PEEM-Messungen an der BTU und XPS-Spektren bei BESSY.

Prof. K. Jacobi, Y. Wang und P. Geng, dass sie uns HREELS-Messungen an ihrer Apparatur am Fritz-Haber-Institut ermöglichten und uns beispiellos unterstützten! An ihnen lag es nicht, dass nur wenige Ergebnisse zustande kamen.

Den zahlreichen Mitarbeitern für große und kleine Hilfen:

Dr. K. Schwarzburg (Digitaloszi nebst Crash-Kurs für selbiges); Dr. M. Bron (FTIR-Messzeit!); Dr. J. Rojas; Dr. D. Tonti und Dr. J. Lilie für diverse Tipps in Sachen Apple; Dr. K. Schulte für die engagierte Unterstützung bei der ersten BESSY I Messzeit, obwohl er wirklich nichts mit Silizium am Hut hatte.

Alles wäre nicht so gut gegangen ohne zahllose Diskussionen oder einfach nur Aufmunterungen lieber KollegInnen: U. Meier (Kekse!), S. v. Aichberger, Dr. W. Calvet, Dr. M. Poschenrieder, Dr. H. Zollondz, Dr. S. Neve, M. Lublow. Nicht vergessen werden dürfen die Zimmergenossen der Anfangsphase, die mir den Start erleichterten: M. Kämmerer und Dr. M. Weber.

K. Regelin, stellvertretend für das stets hilfsbereite Team der Geschäftsstelle, ohne das unsereiner noch mehr Nerven beim Papierkram gelassen hätte.

Ein spezieller Dank geht an Prof. R.B. Wehrspohn vom MPI Halle für seine Geduld mit einem Pre-Post-Doc und die neuen KollegInnen: Ulrike, Petra, Sven, Stefan, Jörg, Johannes, Andreas und einige mehr.

Und nicht zuletzt den zahlreichen lieben Menschen, die oft den Frust und zu selten die Lust der Arbeit mitbekamen und mich vielfältig unterstützten: Andreas, *Anne*, Annette, Annette, Anton, Barbara, Belinda, *Birgit*, Brunhilde, Claudia, Dani, Edgar, *Edith*, Franz, Gerhard, Gesa, Gustavo, Julika, Kathrin, *Katja*, Kerstin, Klaus, Laule, Lemmel, Lukas, *Martin*, *Matthias*, Nicole, Peter, Petra, Ruth, Sonja, *Udo*, Uta, Uta, Ute und Wolf.

In Erinnerung an Anna, Stöcki und Josse.